



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0162095
(43) 공개일자 2024년11월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/42 (2006.01) C11D 1/04 (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) C11D 3/30 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/425 (2013.01)
C11D 1/04 (2022.08)
- (21) 출원번호 10-2024-7033664
(22) 출원일자(국제) 2023년03월07일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년10월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/055662
(87) 국제공개번호 WO 2023/170021
국제공개일자 2023년09월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-036381 2022년03월09일 일본(JP)
- (71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
- (72) 발명자
야마모토 가즈마
일본 437-1412 시즈오카현 가케가와시 치하마 3330 머크 일렉트로닉스 리미티드 내
야시마 도모야스
일본 437-1412 시즈오카현 가케가와시 치하마 3330 머크 일렉트로닉스 리미티드 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

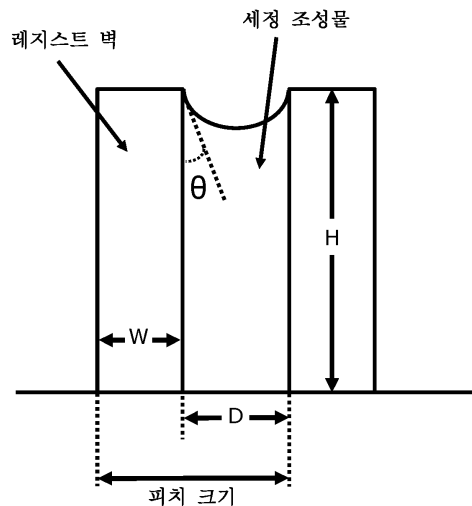
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 전자 디바이스 제조 용액, 레지스트 패턴의 제조방법 및 디바이스의 제조방법

(57) 요약

전자 디바이스 제조 용액, 레지스트 패턴의 제조방법 및 디바이스의 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C11D 3/2079 (2022.08)

C11D 3/30 (2013.01)

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/405 (2013.01)

C11D 2111/22 (2024.01)

(72) 발명자

이시이 마키

일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330

머크 일렉트로닉스 리미티드 내

야나기타 히로시

일본 437-1412 시즈오카켄 가케가와시 치하마 3330

머크 일렉트로닉스 리미티드 내

명세서

청구범위

청구항 1

전자 디바이스 제조 용액으로서,

음이온성 계면활성제(A);

용매(B) 및

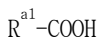
4급 암모늄 화합물(C)을 적어도 포함하고,

상기 계면활성제(A)는 바람직하게는 카복시-함유 화합물이고, 보다 바람직하게는 알킬카복실산 화합물이고, 더욱 바람직하게는 화학식 (a)로 나타내어지고,

상기 용매(B)는 바람직하게는 물을 포함하고, 또는

상기 전자 디바이스 제조 용액은 바람직하게는 전자 디바이스 제조 수용액인, 전자 디바이스 제조 용액.

[화학식 (a)]



상기 화학식 (a)에서,

R^{a1} 은 C_{3-12} 알킬이고, 바람직하게는 R^{a1} 은 선형 또는 분지형 C_{3-10} 알킬이다.

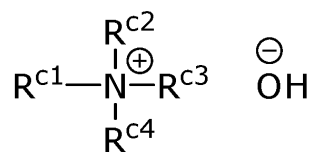
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 4급 암모늄 화합물(C)이 4급 암모늄 하이드록사이드이고,

바람직하게는, 상기 4급 암모늄 화합물(C)이 화학식 (c)로 나타내어지는, 전자 디바이스 제조 용액.

[화학식 (c)]



상기 화학식 (c)에서,

R^{c1} , R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환되지 않거나 또는 할로젠, C_{3-25} 사이클로알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬; 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{3-25} 사이클로알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{2-25} 알케닐렌; 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 C_{3-25} 사이클로알킬; 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{3-25} 사이클로알킬 또는 하이드록시로 치환된 C_{4-25} 아릴이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 음이온성 계면활성제(A)의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 0.01 내지 10질량%이고;

바람직하게는, 상기 용매(B)의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 80 내지 99.99질량%이고;

바람직하게는, 상기 용매(B)에 함유된 물의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 80 내지 99.99질량%이고; 또는

바람직하게는, 상기 4급 암모늄 화합물(C)의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 0.00001 내지 1질량%, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 0.1질량%인, 전자 디바이스 제조 용액.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하이드록시-함유 화합물(D)을 추가로 포함하는, 전자 디바이스 제조 용액.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가제(E)를 추가로 포함하고,

상기 첨가제(E)는, 제2 계면활성제, 산, 염기, 살균제, 항균제, 보존제 및 살진균제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함하고;

바람직하게는, 상기 첨가제(E)의 함유량은, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 0.0001 내지 10질량%인, 전자 디바이스 제조 용액.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 반도체 제조 수용액이고,

바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 반도체 기판 제조 수용액이고;

바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 반도체 기판 제조 공정 세정액이고;

바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 리소그래피 세정액이고; 또는

바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 레지스트 패턴 세정액인, 전자 디바이스 제조 용액.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 전자 디바이스 제조 용액을 사용하는, 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 8

레지스트 패턴의 제조방법으로서,

(1) 하나 이상의 개재층을 포함하거나 포함하지 않는 기판 상에 감광성 수지 조성물을 도포하여 감광성 수지 층을 형성하는 단계;

(2) 상기 감광성 수지 층을 방사선에 노출시키는 단계;

(3) 노출된 감광성 수지 층을 현상하는 단계 및

(4) 현상된 층을 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 전자 디바이스 제조 용액으로 세정하는 단계를 포함하는, 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물이 화학 증폭형 감광성 수지 조성물이고, 노출은 극자외선을 사용하여 수행되는, 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하나의 회로 단위에서의 레지스트 패턴의 최소 스페이스 크기가 10 내지 30nm인, 레지스트 패턴의 제조방법.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 패턴의 제조방법을 포함하는, 디바이스의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 제조된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하는 에칭 단계 및 기판을 가공하는 단계를 추가로 포함하는, 디바이스의 제조방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 가공된 기판 상에 배선을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 디바이스의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전자 디바이스 제조 용액, 레지스트 패턴의 제조방법 및 디바이스의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, LSI의 고집적화에 대한 요구가 증가하고 있으며, 패턴의 미세화가 요구되고 있다. 이러한 요구에 대응하기 위해, KrF 엑시머 레이저(248nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), 극자외선(EUV; 13nm), 단파장의 X선, 전자빔 등을 사용한 리소그래피 공정이 실용화되어 왔다. 이러한 레지스트 패턴의 미세화에 대응하기 위해, 미세화 공정 동안 레지스트로서 사용되는 감광성 수지 조성물에도 고해상도를 가질 것이 요구되고 있다. 단파장의 광으로의 노광에 의해 보다 미세한 패턴을 형성할 수 있지만, 극히 미세한 구조가 형성되기 때문에, 미세 패턴 붕괴 등으로 인해 수율이 문제가 된다.

[0003] 이러한 상황 하에, 특허문헌 1에서는, 계면활성제를 함유하는 종래의 시스템과 같이 패턴 붕괴 마진, 결함, LWR 등과 같은 성능이 우수하고, 용융 특성도 우수한 리소그래피용 세정액에 대하여 연구하였다.

[0004] 또한, 다른 시도로서 불소-함유 계면활성제를 사용하는 연구도 있다(특허문헌 2 및 특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) JP 2014-219577 A

(특허문헌 0002) WO 2018/095885

(특허문헌 0003) WO 2017/220479

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은, 여전히 개선이 필요한 하나 이상의 문제가 있다고 생각하였다. 이의 예는 다음을 포함한다: 미세 레지스트 패턴의 결함의 감소; 레지스트 패턴의 브릿지 형성의 억제; 미세 레지스트 패턴의 레지스트 패턴 붕괴의 방지; 레지스트 패턴 폭 불균일성의 억제; 전자 디바이스 제조 용액을 제거한 후의 잔류물의 감소; 전자 디바이스 제조 용액의 표면 장력의 감소; 환경 영향이 적은 전자 디바이스 제조 용액의 제공; 취급 위험이 낮은 전자 디바이스 제조 용액의 제공; 저장 안정성(예를 들면, 장기 저장)이 우수한 전자 디바이스 제조 용액의 제공; 레지스트 패턴에 미치는 영향이 적은 전자 디바이스 제조 용액의 제공.

[0007] 본 발명은 상기한 바와 같은 기술적 배경을 바탕으로 이루어졌으며, 전자 디바이스 제조 용액을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은
- [0009] 음이온성 계면활성제(A);
- [0010] 용매(B) 및
- [0011] 4급 암모늄 화합물(C)을 적어도 포함한다.
- [0012] 본 발명에 따른 레지스트 패턴의 제조방법은 상기 전자 디바이스 제조 용액을 사용한다.
- [0013] 본 발명에 따른 레지스트 패턴의 제조방법은
- [0014] (1) 하나 이상의 개재층을 포함하거나 포함하지 않는 기판 상에 감광성 수지 조성물을 도포하여 감광성 수지 층을 형성하는 단계;
- [0015] (2) 상기 감광성 수지 층을 방사선에 노출시키는 단계;
- [0016] (3) 노출된 감광성 수지 층을 현상하는 단계 및
- [0017] (4) 현상된 층을 상기 전자 디바이스 제조 용액으로 세정하는 단계를 포함한다.
- [0018] 본 발명에 따른 디바이스의 제조방법은 상기 레지스트 패턴의 제조방법을 포함한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액을 사용하면, 이하의 효과들 중 하나 이상을 기대할 수 있다.
- [0020] 미세 레지스트 패턴의 결함을 감소시킬 수 있다. 레지스트 패턴의 브릿지 형성을 억제할 수 있다. 미세 레지스트 패턴의 레지스트 패턴 붕괴를 방지할 수 있다. 레지스트 패턴 폭의 불균일성을 억제할 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액을 제거한 후의 잔류물을 감소시킬 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액의 표면 장력을 감소시킬 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액의 환경 영향을 감소시킬 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액의 취급 위험을 감소시킬 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액의 저장 안정성을 우수하게 할 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액이 레지스트 패턴에 미치는 영향을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 레지스트 벽 세정 조건을 도시하는 개략적인 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명의 양태는 이하에 자세히 설명된다.
- [0023] 정의
- [0024] 본원 명세서에 달리 명시되지 않는 한, 본 문단에 설명된 정의 및 예를 따른다.
- [0025] 단수형은 복수형을 포함하고, "하나" 또는 "그것"은 "적어도 하나"를 의미한다. 개념의 요소는 복수의 종으로 표현될 수 있으며, 양(예를 들면, 질량% 또는 몰%)이 기술되는 경우, 복수의 종의 합을 의미한다.
- [0026] "및/또는"은 모든 요소의 조합을 포함하고, 요소의 단일 사용도 포함한다.
- [0027] "내지" 또는 "-"를 사용하여 수치 범위를 나타내는 경우, 종점 둘 다를 포함하고, 이들의 단위는 공통이다. 예를 들면, 5 내지 25몰%는 5몰% 이상 25몰% 이하를 의미한다.
- [0028] " C_{x-y} ", " C_x-C_y " 및 " C_x "와 같은 기호는 분자 또는 치환체의 탄소수를 의미한다. 예를 들면, C_{1-6} 알킬은 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬쇄(메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실 등)를 의미한다.
- [0029] 중합체가 복수 유형의 반복 단위를 갖는 경우, 이들 반복 단위는 공중합한다. 이러한 공중합은 교호 공중합, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 그래프트 공중합 또는 이들의 혼합 중 하나일 수 있다. 중합체 또는 수지가 화학식으로 나타내어지는 경우, 괄호 옆에 붙은 n, m 등은 반복 횟수를 나타낸다.
- [0030] 섭씨를 온도 단위로 사용한다. 예를 들면, 20도는 섭씨 20도를 의미한다.
- [0031] 첨가제는 이의 기능을 갖는 화합물 자체를 나타낸다(예를 들면, 염기 발생제의 경우, 염기를 발생시키는 화합물

자체). 화합물을 용매에 용해 또는 분산시켜 조성물에 첨가하는 양태도 사용 가능하다. 본 발명의 일 양태로서, 이러한 용매는 본 발명에 따른 조성물에 용매(B) 또는 다른 성분으로서 함유되는 것이 바람직하다.

[0032] <전자 디바이스 제조 용액>

[0033] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은 음이온성 계면활성제(A), 용매(B) 및 4급 암모늄 화합물(C)을 적어도 포함한다.

[0034] 전자 디바이스 제조 용액은 전자 디바이스의 제조 공정에서 사용되는 것이다. 이는 전자 디바이스의 제조 공정에서 사용되는 것일 수 있으며, 상기 공정의 과정에서 제거되거나 손실되는 것일 수 있다. 전자 디바이스의 예에는 디스플레이 디바이스, LED 및 반도체 디바이스가 포함된다.

[0035] 전자 디바이스 제조 용액은 바람직하게는 전자 디바이스 제조 수용액, 보다 바람직하게는 반도체 기판 제조 수용액, 보다 바람직하게는 반도체 기판 제조 공정 세정액, 더욱 바람직하게는 리소그래피 세정액, 보다 더 바람직하게는 레지스트 패턴 세정액이다. 본 발명의 일 양태에서, 전자 디바이스 제조 용액은 노출되고 현상된 레지스트 패턴을 세정하는 데 사용되는 세정 조성물이다.

[0036] 음이온성 계면활성제(A)

[0037] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은 음이온성 계면활성제(A)(이하, 성분 (A)로 나타냄; 다른 성분에 대해서도 동일함)를 포함한다. 성분 (A)는 친유성 그룹 및 친수성 그룹을 갖는 화합물이고, 친수성 부분이 음이온으로 해리되는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0038] 성분 (A)에 의해 얻어지는 효과들 중 하나는 레지스트 패턴의 현상 후 패턴 붕괴를 방지하는 데 기여하는 것이다. 이는 성분 (A)의 계면활성제 작용으로 인해 레지스트 패턴과 전자 디바이스 제조 용액 사이의 접촉각이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

[0039] 성분 (A)의 친수성 그룹의 예에는 카복실레이트, 설포네이트, 황산 에스테르염, 인산 에스테르염 등이 포함되고, 카복실레이트가 바람직하다.

[0040] 성분 (A)는 바람직하게는 카복시-함유 화합물, 보다 바람직하게는 알킬카복실산 화합물, 더욱 바람직하게는 화학식 (a)로 나타내어지는 화합물이다.

[0041] 화학식 (a)는 다음과 같다.

[0042] [화학식 (a)]

[0043] $R^{a1}-COOH$

[0044] 상기 화학식 (a)에서,

[0045] R^{a1} 은 C_{3-12} 알킬, 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{3-10} 알킬, 더욱 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{3-9} 알킬, 보다 더 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{3-8} 알킬이다.

[0046] 화학식 (a)의 알킬은 전자 디바이스 제조 용액의 표면 장력을 감소시킬 수 있고, 카복시는 전자 디바이스 제조 용액의 용해도를 개선할 수 있어, 용해도와 낮은 표면 장력 사이의 균형을 개선할 수 있는 것으로 생각된다.

[0047] 성분 (A)의 예시적 양태에는 2-메틸프로판산, n-부탄산, 2-메틸부탄산, n-펜탄산, n-헥산산, n-헵탄산, n-옥탄산, 2-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산, 5-메틸헥산산, 2-메틸헵탄산, 4-메틸-n-옥탄산, 2-에틸헥산산, 2-프로필펜탄산, 2,2-디메틸펜탄산 및 3,5,5-트리메틸헥산산이 포함된다.

[0048] 성분 (A)의 함유량은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.01 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1질량%이다.

[0049] 용매(B)

[0050] 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액은 용매(B)를 포함한다. 용매(B)는 바람직하게는 물을 포함한다. 물은 바람직하게는 탈이온수이다.

[0051] 전자 디바이스 제조 공정에서 사용된다는 점을 고려할 때, 용매(B)는 불순물이 거의 없는 것이 바람직하다. 용매(B)의 불순물 농도는 바람직하게는 1ppm 이하, 보다 바람직하게는 100ppb 이하, 더욱 바람직하게는 10ppb 이

하이다.

- [0052] 용매(B)의 총 함유량을 기준으로 한 물의 함유량은, 바람직하게는 90 내지 100질량%, 보다 바람직하게는 98 내지 100질량%, 더욱 바람직하게는 99 내지 100질량%, 보다 더 바람직하게는 99.9 내지 100질량%이다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 용매(B)는 실질적으로 물로만 구성된다. 그러나, 첨가제가 물 이외의 용매에 용해 및/또는 분산되어 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액에 함유되는 양태는 본 발명의 바람직한 양태로 받아들여진다. 본 발명의 추가의 바람직한 양태에서, 용매(B)에 함유된 물의 함유량은 100질량%이다.
- [0053] 물을 제외한 용매(B)의 예시적인 양태로서, 예를 들면, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 1-모노메틸 에테르 2-아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, γ -부티로락톤, 에틸 락테이트 또는 이들 중 어느 것의 임의의 혼합물이 바람직하다. 이들은 용액의 저장 안정성 측면에서 바람직하다. 이들 용매는 임의의 두 가지 이상의 임의의 혼합물로도 사용될 수 있다.
- [0054] 성분 (B)의 함유량은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80 내지 99.99질량%, 보다 바람직하게는 90 내지 99.99질량%, 더욱 바람직하게는 95 내지 99.99질량%, 보다 더 바람직하게는 98 내지 99.99질량%이다.
- [0055] 용매(B)에 함유된 물의 함유량은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 80 내지 99.99질량%, 보다 바람직하게는 90 내지 99.99질량%, 더욱 바람직하게는 95 내지 99.99질량%, 보다 더 바람직하게는 98 내지 99.99질량%이다.
- [0056] 4급 암모늄 화합물(C)
- [0057] 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액은 4급 암모늄 화합물(C)을 포함한다.
- [0058] 성분 (C)의 예에는 4급 암모늄 하이드록사이드가 포함된다.
- [0059] 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액은 성분 (C)를 함유함으로써 결함 방지 효과 및 붕괴 방지 효과를 현저히 개선할 수 있는 것으로 생각된다. 어떠한 이론에 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 성분 (C)는 강한 염기성을 가지고 있어 성분 (A)을 이온화하는 작용이 큰 것으로 생각된다.
- [0060] 성분 (C)는 바람직하게는 4급 암모늄 하이드록사이드이고, 보다 바람직하게는 화학식 (c)로 나타내어진다.
- [0061] [화학식 (c)]
- $$\begin{array}{c} \text{R}^{\text{c}2} \\ | \\ \text{R}^{\text{c}1}-\text{N}^{\oplus}-\text{R}^{\text{c}3} \\ | \\ \text{R}^{\text{c}4} \end{array} \quad \begin{array}{c} \ominus \\ \text{OH} \end{array}$$
- [0062]
- [0063] 상기 화학식 (c)에서,
- [0064] $\text{R}^{\text{c}1}$, $\text{R}^{\text{c}2}$, $\text{R}^{\text{c}3}$ 및 $\text{R}^{\text{c}4}$ 는 각각 독립적으로,
- [0065] 할로젠;
- [0066] 치환되지 않거나 또는 할로젠, C_{3-25} 사이클로알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬;
- [0067] 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{3-25} 사이클로알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{2-25} 알케닐렌;
- [0068] 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 C_{3-25} 사이클로알킬 또는
- [0069] 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{3-25} 사이클로알킬 또는 하이드록시로 치환된 C_{4-25}

아릴이다.

[0070] 본 발명에서, 알케닐렌은 1개 이상의 이중 결합을 갖는 2가 탄화수소를 의미한다.

[0071] 바람직하게는, R^{c1} , R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 각각 독립적으로,

[0072] 치환되지 않거나 또는 페닐 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-18} 알킬;

[0073] 치환되지 않거나 또는 선형 또는 분지형 C_{1-5} 알킬 또는 하이드록시로 치환된 C_{5-15} 사이클로알킬 또는

[0074] 치환되지 않거나 또는 선형 또는 분지형 C_{1-5} 알킬 또는 하이드록시로 치환된 C_{6-12} 아릴이다.

[0075] 보다 바람직하게는, R^{c1} , R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥사데실, 하이드록시에틸, 벤질, 아다만틸 또는 페닐이다.

[0076] R^{c1} , R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 에 함유된 탄소 원자의 총 수는 바람직하게는 4 내지 25이고, 보다 바람직하게는 4 내지 20이다.

[0077] R^{c1} , R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 모두 상이할 수 있지만, 바람직하게는 3개 또는 4개가 동일하고 나머지는 상이하다.

[0078] 성분 (C)의 예시적인 양태에는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 테트라헥실암모늄 하이드록사이드, 헥사데실트리메틸암모늄 하이드록사이드, 2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 트리메틸페닐암모늄 하이드록사이드, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 벤질트리에틸암모늄 하이드록사이드 및 N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드가 포함된다.

[0079] 성분 (C)의 함유량은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.00001 내지 1질량%, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 0.1질량%, 더욱 바람직하게는 0.0002 내지 0.01질량%이다.

[0080] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은 상기 성분 (A), (B) 및 (C)를 필수적으로 함유하지만, 필요에 따라 추가의 성분을 함유할 수 있다. 이들의 세부 사항은 이하에 기술된다. 전체 조성물 중 성분 (A), (B) 및 (C) 이외의 성분(복수의 경우, 이들의 합계)은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 0 내지 3질량%, 보다 더 바람직하게는 0 내지 1질량%이다. 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액이 성분 (A), (B) 및 (C) 이외의 성분을 함유하지 않는(0질량%) 양태도 본 발명의 양태이다.

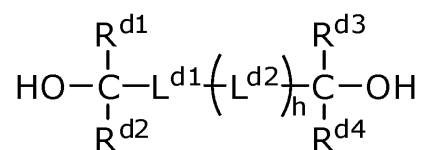
[0081] 하이드록시-함유 화합물(D)

[0082] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은 하이드록시-함유 화합물(D)을 추가로 함유할 수 있다. 하이드록시-함유 화합물(D)은 성분 (A) 및 성분 (B)와는 상이한 화합물이고, 화합물 내에 1개 이상의 하이드록시를 가질 수 있고, 바람직하게는 1 내지 3개의 하이드록시를 갖고, 불소-치환될 수 있는 C_{3-30} 화합물이다. 이 경우, 불소 치환은 화합물의 H를 F로 치환하지만, 상기 치환은 하이드록시 내의 H를 치환하지는 않는다.

[0083] 성분 (D)를 추가로 포함하면, 붕괴되지 않는 한계 크기를 더욱 줄일 수 있는 것으로 생각된다.

[0084] 성분 (D)는 바람직하게는 화학식 (d)로 나타내어진다.

[0085] [화학식 (d)]



[0086]

[0087] 상기 화학식 (d)에서,

[0088] R^{d1} , R^{d2} , R^{d3} 및 R^{d4} 는 각각 독립적으로, 수소, 불소 또는 C_{1-5} 알킬이고, 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소, 불소, 메틸, 에틸, t-부틸, 이소프로필 또는 이소펜틸이고; 보다 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소, 메틸 또

는 에틸이다.

[0089] L^{d1} 및 L^{d2} 는 각각 독립적으로, C_{1-20} 알킬렌, C_{1-20} 사이클로알킬렌, C_{2-4} 알케닐렌, C_{2-4} 알키닐렌 또는 C_{6-20} 알릴렌이다. 이들 그룹은 불소, C_{1-5} 알킬 또는 하이드록시로 치환될 수 있다. 알케닐렌은 1개 이상의 이중 결합을 갖는 2가 탄화수소를 의미하고, 알키닐렌은 1개 이상의 삼중 결합을 갖는 2가 탄화수소 그룹을 의미한다. 바람직하게는, L^{d1} 및 L^{d2} 는 각각 독립적으로, 임의로 불소-치환된 C_{1-5} 알킬렌, C_{2-4} 알키닐렌 또는 페닐렌(C_6 알릴렌)이다. L^{d1} 및 L^{d2} 는 보다 바람직하게는 각각 독립적으로, 불소-치환된 C_{2-4} 알킬렌, 아세틸렌(C_2 알키닐렌) 또는 페닐렌이고; 보다 더 바람직하게는 불소-치환된 C_{2-4} 알킬렌 또는 아세틸렌이다.

[0090] 본 발명의 다른 양태에서, L^{d1} 및 L^{d2} 는 또한 바람직하게는 불소-치환되지 않고, 각각 독립적으로, C_{1-5} 알킬렌, C_{2-4} 알키닐렌 또는 페닐렌이고, 보다 바람직하게는 각각 독립적으로, C_{2-4} 알킬렌, 아세틸렌 또는 페닐렌이고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로, C_{2-4} 알킬렌 또는 아세틸렌이다.

[0091] h 는 0, 1 또는 2, 바람직하게는 0 또는 1, 보다 바람직하게는 0이다.

[0092] 성분 (D)의 예시적 양태에는 3-헥신-2,5-디올, 2,5-디메틸-3-헥신-2,5-디올, 3,6-디메틸-4-옥탄-3,6-디올, 1,4-부탄디올, 2,4-헥사디인-1,6-디올, 1,4-부탄디올, 2,4,7,9-테트라메틸-5-데신-4,7-디올, 2,2,3,3-테트라플루오로-1,4-부탄디올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산디올, 시스-1,4-디하이드록시-2-부텐 및 1,4-벤젠디메탄올이 포함된다.

[0093] 성분 (D)의 함유량은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.001 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.002 내지 5질량%, 더욱 바람직하게는 0.005 내지 1질량%이다.

[0094] 또한, 성분 (D)를 함유하지 않는 것도 본 발명의 바람직한 양태이다.

[0095] 첨가제(E)

[0096] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은 성분 (A) 내지 (D)와 상이한 첨가제(E)를 추가로 함유할 수 있다. 본 발명에서, 첨가제(E)는 제2 계면활성제, 산, 염기, 살균제, 항균제, 보존제 및 살진균제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함한다.

[0097] 제2 계면활성제는 음이온성 계면활성제 이외의 계면활성제이고, 이의 예에는 비이온성 계면활성제가 포함된다. 제2 계면활성제는 코팅성 및 용해도를 개선하기 위해 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액에 함유될 수 있다. 또한, 제2 계면활성제를 함유하지 않는 것도 본 발명의 바람직한 양태이다.

[0098] 산 또는 염기는 처리액의 pH 값을 조정하고, 각각의 성분의 용해도를 개선하는 데 사용될 수 있다.

[0099] 살균제, 항균제, 보존제 및 살진균제는 시간이 지남에 따라 박테리아 및 진균이 성장하는 것을 방지하는 데 사용되며, 이의 예에는 알코올, 예를 들면, 페녹시에탄올 및 이소티아졸론이 포함된다.

[0100] 성분 (E)의 함유량은, 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.0001 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.0003 내지 0.1질량%, 더욱 바람직하게는 0.0005 내지 0.01질량%이다. 또한, 성분 (E)를 함유하지 않는 것도 본 발명의 바람직한 양태이다.

[0101] 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액은, 각각의 성분을 용매에 용해시킨 다음, 필터로의 여과를 수행하여 불순물 및/또는 불용성 물질을 제거함으로써 제조될 수 있다.

[0102] <레지스트 패턴의 제조방법>

[0103] 본 발명은 또한, 상기 전자 디바이스 제조 용액을 사용하는 레지스트 패턴의 제조방법을 제공한다. 상기 방법에서 사용되는 감광성 수지 조성물(레지스트 조성물)은 포지티브형 또는 네거티브형일 수 있으며, 바람직하게는 포지티브형이다. 본 발명에 따른 전자 디바이스 제조 용액이 도포되는 레지스트 패턴의 일반적인 제조방법은

[0104] (1) 하나 이상의 개재층을 포함하거나 포함하지 않는 기판 상에 감광성 수지 조성물을 도포하여 감광성 수지 층을 형성하는 단계;

[0105] (2) 상기 감광성 수지 층을 방사선에 노출시키는 단계;

- [0106] (3) 노출된 감광성 수지 층을 현상하는 단계 및
- [0107] (4) 현상된 층을 상기 전자 디바이스 제조 용액으로 세정하는 단계를 포함한다.
- [0108] 이하에 세부 사항을 설명한다.
- [0109] 먼저, 필요에 따라 전처리된 기판 또는 유리 기판과 같은 기판 상에 감광성 수지 조성물을 도포(예를 들면, 적층)하여 감광성 수지층을 형성한다. 적층에는 공지된 어떠한 방법도 사용할 수 있지만, 스핀 코팅과 같은 코팅 방법이 적합하다. 감광성 수지 조성물은 기판 상에 직접 적층하거나, 하나 이상의 개재층(예를 들면, BARC)과 함께 적층할 수 있다. 또한, 감광성 수지층(기판과 반대쪽) 위에 반사 방지 코팅(예를 들면, TARC)을 적층할 수 있다. 감광성 수지층 이외의 층은 이후에 설명한다. 감광성 수지층 위 또는 아래에 반사 방지 코팅을 형성하면 단면 형상 및 노출 마진을 개선할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 레지스트 패턴의 제조방법에서 사용되는 포지티브형 또는 네거티브형 감광성 수지 조성물의 일반적인 예에는 퀴논디아지드계 감광제 및 알칼리-가용성 수지를 포함하는 수지 조성물 및 화학 증폭형 감광성 수지 조성물이 포함된다. 고해상도의 미세 레지스트 패턴을 형성하는 관점에서, 화학 증폭형 감광성 수지 조성물이 바람직하고, 이의 예에는 화학 증폭형 PHS-아크릴레이트 하이브리드계 EUV 레지스트 조성물이 포함된다. 이들이 포지티브형 감광성 수지 조성물인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 퀴논디아지드계 감광제와 알칼리-가용성 수지를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물에 사용되는 퀴논디아지드계 감광제의 예에는 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설푼산, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설푼산, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설푼산, 상기 설푼산의 에스테르 또는 아마이드 등이 포함되고, 알칼리-가용성 수지의 예에는 노블락 수지, 폴리비닐 페놀, 폴리비닐 알코올, 아크릴산 또는 메타크릴산의 공중합체 등이 포함된다. 노블락 수지의 바람직한 예에는 하나 또는 둘 이상의 페놀, 예를 들면, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸 및 크실레놀, 및 하나 이상의 알데하이드, 예를 들면, 포름알데하이드 및 파라포름알데하이드로부터 생성된 것이 포함된다.
- [0112] 화학 증폭형 감광성 수지 조성물로서, 방사선 조사에 의해 산을 발생시키는 화합물(광 산 발생제) 및 광 산 발생제로부터 발생된 산의 작용에 의해 극성이 증가되고 현상액에서의 용해도가 노출된 부분과 노출되지 않은 부분 사이에서 변하는 수지를 포함하는 포지티브형 화학 증폭형 감광성 수지 조성물, 또는 알칼리-가용성 수지, 광 산 발생제 및 가교제를 포함하는 네거티브형 화학 증폭형 감광성 수지 조성물로서, 산의 작용에 의해 수지의 가교가 발생하고, 현상액에서의 용해도가 노출된 부분과 노출되지 않은 부분 사이에서 변하는 상기 네거티브형 화학 증폭형 감광성 수지 조성물이 언급될 수 있다.
- [0113] 산의 작용에 의해 극성이 증가하고, 노출된 부분과 노출되지 않은 부분 사이에서 현상액에서의 용해도가 변하는 수지로서, 수지의 주쇄 또는 측쇄, 또는 수지의 주쇄와 측쇄 둘 다에 산의 작용에 의해 분해되어 알칼리-가용성 그룹을 발생시키는 그룹을 갖는 수지가 언급될 수 있다. 이의 일반적인 예에는 아세탈 그룹 또는 케탈 그룹이 보호 그룹으로서 하이드록시스티렌계 중합체(PHS)에 도입된 중합체, 및 t-부톡시 카보닐옥시 그룹 또는 p-테트라하이드로피라닐옥시 그룹이 산-분해성 그룹으로서 도입된 유사한 중합체 등이 포함된다.
- [0114] 광 산 발생제는 방사선을 조사하여 산을 발생시키는 어떠한 화합물이라도 될 수 있으며, 이의 예에는 오늄염, 예를 들면, 디아조늄염, 암모늄염, 포스포늄염, 요오도늄염, 설푼늄염, 셀레늄염 및 아르소늄염, 유기 할로젠 화합물, 유기 금속 화합물/유기 할로젠화물, o-니트로벤질형 보호 그룹을 갖는 광 산 발생제, 이미노설폰에이트 등으로 표현되는 설푼산을 발생시키기 위해 광분해될 수 있는 화합물, 디설푼 화합물, 디아조케토설푼 화합물, 디아조디설푼 화합물 등이 포함된다. 광에 의해 산을 발생시킬 수 있는 이러한 그룹 또는 화합물이 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입된 화합물도 사용할 수 있다.
- [0115] 상기 화학 증폭형 감광성 수지 조성물은 필요에 따라 산 분해성 및 용해 억제 화합물, 염료, 가소제, 계면활성제, 광감제, 유기 염기성 화합물, 현상액에서의 용해성을 촉진하는 화합물 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [0116] 예를 들면, 감광성 수지 조성물이 적합한 코팅 장치, 예를 들면, 스핀너 또는 코터에 의해 적합한 코팅 방법에 의해 기판 상에 도포되고, 핫플레이트 상에서 가열되어 감광성 수지 조성물 중의 용매가 제거됨으로써, 감광성 수지 층이 형성된다. 가열 온도는 사용되는 용매 또는 레지스트 조성물에 따라 다르지만, 일반적으로는 70 내지 150℃, 바람직하게는 90 내지 150℃에서 수행되고, 가열은 핫플레이트의 경우 10 내지 180초, 바람직하게는 30 내지 120초 동안 수행될 수 있고, 클린 오븐의 경우 1 내지 30분 동안 수행될 수 있다.
- [0117] 본 발명의 레지스트 패턴의 제조방법에서, 감광성 수지층 이외의 필름(들) 또는 층(들)의 존재도 허용된다. 기판과 감광성 수지층이 직접 접촉하지 않고, 개재층(들)이 개재될 수 있다. 개재층은 기판과 감광성 수지층 사

이에 형성되는 층이고, 하부층 필름으로도 나타낸다. 하부층 필름으로서, 기관 개질 필름, 평탄화 필름, 하부 반사 방지 코팅(BARC), 무기 하드 마스크 개재층(규소 산화물 필름, 규소 질화물 필름 및 규소 산질화물 필름) 및 접착 필름을 나타낼 수 있다. 무기 하드 마스크 개재층의 형성에 관해서는 JP 5336306 B2를 참조할 수 있다. 개재층은 하나의 층 또는 복수의 층으로 구성될 수 있다. 상부 반사 방지 코팅(TARC)이 감광성 수지층 상에 형성될 수 있다.

- [0118] 본 발명의 레지스트 패턴의 제조방법에서의 층 구성에 대해서는, 공지된 어떠한 기술이라도 공정 조건에 따라 사용할 수 있다. 예를 들면, 이하의 층 구성을 참조할 수 있다.
- [0119] 기관/하부층 필름/감광성 수지층
- [0120] 기관/평탄화 필름/BARC/감광성 수지층
- [0121] 기관/평탄화 필름/BARC/감광성 수지층/TARC
- [0122] 기관/평탄화 필름/무기 하드 마스크 개재층/감광성 수지층/TARC
- [0123] 기관/평탄화 필름/무기 하드 마스크 개재층/BARC/감광성 수지층/TARC
- [0124] 기관/평탄화 필름/접착 필름/BARC/감광성 수지층/TARC
- [0125] 기관/기관 개질층/평탄화 필름/BARC/감광성 수지층/TARC
- [0126] 기관/기관 개질층/평탄화 필름/접착 필름/BARC/감광성 수지층/TARC
- [0127] 이러한 층들은 코팅 후 가열 및/또는 노출시켜 경화시키거나, 임의의 공지의 방법, 예를 들면, CVD법을 사용하여 형성할 수 있다. 이러한 층들은 임의의 공지된 방법(예칭 등)으로 제거할 수 있으며, 상층을 마스크로서 사용하여 패터닝할 수 있다.
- [0128] 감광성 수지층은 미리 정해진 마스크를 통해 노출된다. 다른 층(TARC 등)도 포함되는 경우, 함께 노출될 수 있다. 노출에 사용되는 방사선(광)의 파장은 특별히 제한되지 않지만, 파장이 13.5 내지 248nm인 광으로 노출을 수행하는 것이 바람직하다. 특히, KrF 엑시머 레이저(파장: 248nm), ArF 엑시머 레이저(파장: 193nm), 극자외선(파장: 13.5nm) 등이 사용될 수 있으며, 극자외선이 보다 바람직하다. 이러한 파장은 $\pm 5\%$ 의 범위, 바람직하게는 $\pm 1\%$ 의 범위를 허용한다. 노출 후, 필요에 따라 노출후 베이킹(PEB)이 수행될 수 있다. 노출후 베이킹을 위한 온도는 70 내지 150℃, 바람직하게는 80 내지 120℃로부터 적절히 선택되고, 가열 시간은 0.3 내지 5분, 바람직하게는 0.5 내지 2분으로부터 적절히 선택된다.
- [0129] 그 후, 현상액을 사용하여 현상을 수행한다. 본 발명의 레지스트 패턴의 제조방법에서의 현상을 위해, 2.38질량%($\pm 1\%$ 허용) 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액이 바람직하게 사용된다. 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상액의 온도는 일반적으로 5 내지 50℃, 바람직하게는 25 내지 40℃로부터 적절히 선택되고, 현상 시간은 일반적으로 10 내지 300초, 바람직하게는 20 내지 60초로부터 적절히 선택된다. 현상 방법으로는 임의의 공지된 방법, 예를 들면, 패들 현상을 사용할 수 있다.
- [0130] 상기한 바와 같이, 본 발명의 레지스트 패턴은 레지스트 필름을 노출/현상하여 얻어지는 것뿐만 아니라, 레지스트 필름을 다른 층(들) 또는 필름(들)으로 추가로 덮어 벽이 두꺼워진 것도 포함한다.
- [0131] 상기 단계까지 형성된 레지스트 패턴(현상된 감광성 수지층)은 세정되지 않은 상태이다. 상기 레지스트 패턴은 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액으로 세정할 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액과 레지스트 패턴을 접촉시키는 시간, 즉 처리 시간은 바람직하게는 1초 이상이다. 처리 온도도 자유롭게 결정할 수 있다. 전자 디바이스 제조 용액을 레지스트와 접촉시키는 방법도 자유롭게 선택할 수 있으며, 예를 들면, 레지스트 기관을 전자 디바이스 제조 용액에 침지하거나 또는 전자 디바이스 제조 용액을 회전하는 레지스트 기관 표면 상에 적하하여 수행할 수 있다.
- [0132] 본 발명에 따른 레지스트 패턴의 제조방법에서, 현상되는 레지스트 패턴은 전자 디바이스 제조 용액으로 세정 처리 전 및/또는 후에 다른 세정액으로 세정할 수 있다. 다른 세정액은 바람직하게는 물이고, 보다 바람직하게는 순수(DW, 탈이온수 등)이다. 본 처리 전의 세정은 레지스트 패턴에 부착된 현상액을 세정하는 데 유용하다. 본 처리 후의 세정은 전자 디바이스 제조 용액을 세정하는 데 유용하다. 본 발명에 따른 제조방법의 하나의 바람직한 양태는, 현상된 후의 패턴을 레지스트 패턴 상에 순수를 부어 현상액을 대체하면서 세정하고, 패턴을 순수에 침지한 채로 전자 디바이스 제조 용액을 부어 순수를 대체하면서 패턴을 추가로 세정하는 단계를 포함하는

방법이다.

- [0133] 전자 디바이스 제조 수용액으로의 세정은 임의의 공지된 방법으로 실시할 수 있다.
- [0134] 예를 들면, 레지스트 기판을 전자 디바이스 제조 용액에 침지하여, 또는 전자 디바이스 제조 용액을 회전하는 레지스트 기판 표면 상에 적하하여 실시할 수 있다. 상기 방법들은 이들의 적절한 조합으로 실시할 수도 있다.
- [0135] 패턴 붕괴가 발생하기 쉬운 조건들 중 하나로, 레지스트 패턴의 벽과 벽 사이의 거리가 가장 좁은 곳이 있다. 레지스트 패턴의 벽과 벽이 평행하게 정렬된 곳에서는 이는 심각한 조건이 된다. 본원 명세서에서, 하나의 회로 단위에서 간격이 가장 작은 곳에서의 간격의 거리를 최소 스페이스 크기로 정의한다. 하나의 회로 단위가 이후 공정에서 하나의 반도체가 되는 것이 바람직하다. 또한, 하나의 반도체가 수평 방향으로 하나의 회로 단위를, 수직 방향으로 복수의 회로 단위를 포함하는 것도 바람직한 양태이다. 물론, 시험 샘플과 달리, 벽과 벽 사이의 간격이 좁은 곳의 발생 빈도가 낮으면 결함의 발생 빈도가 낮아져, 불량품의 발생 빈도가 낮아진다.
- [0136] 본 발명에서, 하나의 회로 단위에서의 레지스트 패턴의 최소 스페이스 크기는 바람직하게는 10 내지 30nm, 보다 바람직하게는 10 내지 20nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 17nm이다.
- [0137] <디바이스의 제조방법>
- [0138] 본 발명의 디바이스의 제조방법은 본 발명의 전자 디바이스 제조 용액을 사용하는 레지스트 패턴의 제조방법을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 디바이스의 제조방법은 상기 방법으로 제조된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하는 에칭 단계 및 기판을 가공하는 단계를 추가로 포함한다. 가공 후, 레지스트 필름을 필요에 따라 박리 제거한다.
- [0139] 본 발명의 제조방법에서, 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하여 에칭함으로써 개재층 및/또는 기판을 가공할 수 있다. 에칭의 경우, 임의의 공지된 방법, 예를 들면, 건식 에칭 및 습식 에칭을 사용할 수 있으며, 건식 에칭이 보다 적합하다. 예를 들면, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로서 사용하여 개재층을 에칭하고, 얻어진 개재층 패턴을 에칭 마스크로서 사용하여 기판을 에칭하여 기판을 가공할 수 있다. 레지스트 패턴을 에칭 마스크로서 사용하여 레지스트 층 아래의 층(들)(예를 들면, 개재층)을 에칭하는 동안, 기판도 중단 없이 에칭할 수 있다. 가공된 기판은 예를 들면, 패터닝된 기판이 된다. 형성된 패턴을 사용하여 기판 상에 배선을 형성할 수 있다.
- [0140] 이러한 층들은 바람직하게는 O_2 , CF_4 , CHF_3 , Cl_2 또는 BCl_3 로 건식 에칭을 수행하여 제거할 수 있으며, 바람직하게는 O_2 또는 CF_4 를 사용할 수 있다. 바람직한 양태로서, 본 발명에 따른 디바이스의 제조방법은 가공된 기판 상에 배선을 형성하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0141] <레지스트 벽에 가해지는 응력>
- [0142] 문헌[Namatsu et al., Appl. Phys. Lett. 1995 (66), p 2655-2657]에 개시되고 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같이, 건조 세정 동안 레지스트 패턴 벽(1)에 가해지는 응력은 이하의 식으로 나타낼 수 있다:
- [0143]
$$\sigma_{\max} = (6 \gamma \cos \Theta / D) \times (H/W)^2$$
- [0144] 상기 식에서,
- [0145] $\sigma_{\max}$: 레지스트에 가해지는 최대 응력
- [0146] γ : 세정제의 표면 장력
- [0147] Θ : 접촉각
- [0148] D: 벽들 사이의 거리
- [0149] H: 벽의 높이
- [0150] W: 벽의 폭.
- [0151] 상기 길이들은 공지된 방법(예를 들면, SEM 사진)으로 측정할 수 있다.
- [0152] 상기 식에서 확인할 수 있는 바와 같이, D 또는 W가 짧을수록 더 많은 응력이 발생한다. 본원 명세서에서, 피치 크기(3)는, 도 1에 개시된 바와 같이, W 및 D를 갖는 레지스트 패턴 단위 시퀀스의 하나의 단위를 의미한다.

- [0153] 이는 필요한 레지스트 패턴이 미세할수록(피치 크기가 줄수록) 레지스트 패턴에 가해지는 응력이 더 커진다는 것을 의미한다. 이러한 방식으로 패턴이 더 미세해질수록, 조건이 더 엄격해지고, 전자 디바이스 제조 용액 (2)(예를 들면, 세정 조성물)에 대한 더 많은 개선을 필요로 한다.
- [0154] 바람직한 양태들이 이하에 열거된다.
- [0155] [양태 1]
- [0156] 전자 디바이스 제조 용액으로서,
- [0157] 음이온성 계면활성제(A);
- [0158] 용매(B) 및
- [0159] 4급 암모늄 화합물(C)을 적어도 포함하는, 전자 디바이스 제조 용액.
- [0160] 상기 계면활성제(A)는 바람직하게는 카복시-함유 화합물이고, 보다 바람직하게는 알킬카복실산 화합물이고, 더욱 바람직하게는 화학식 (a)로 나타내어진다.
- [0161] [화학식 (a)]
- [0162] $R^{a1}-COOH$
- [0163] 상기 화학식 (a)에서,
- [0164] R^{a1} 은 C_{3-12} 알킬이고, R^{a1} 은 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{3-10} 알킬, 더욱 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{3-9} 알킬, 보다 더 바람직하게는 선형 또는 분지형 C_{3-8} 알킬이다.
- [0165] 상기 계면활성제(A)는 바람직하게는 2-메틸프로판산, n-부탄산, 2-메틸부탄산, n-펜탄산, n-헥산산, n-헵탄산, n-옥탄산, 2-메틸펜탄산, 2-메틸헥산산, 5-메틸헥산산, 2-메틸헵탄산, 4-메틸-n-옥탄산, 2-에틸헥산산, 2-프로필펜탄산, 2,2-디메틸펜탄산 및 3,5,5-트리메틸헥산산으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.
- [0166] 상기 용매(B)는 바람직하게는 물을 함유하고, 보다 바람직하게는 실질적으로 물로만 구성되고, 더욱 바람직하게는 물 함유량이 100질량%이다.
- [0167] 상기 전자 디바이스 제조 용액은 바람직하게는 전자 디바이스 제조 수용액인,
- [0168] [양태 2]
- [0169] 상기 4급 암모늄 화합물(C)이 4급 암모늄 하이드록사이드인, 양태 1에 기술된 전자 디바이스 제조 용액.
- [0170] 상기 4급 암모늄 화합물(C)은 바람직하게는 화학식 (c)로 나타내어진다.
- [0171] [화학식 (c)]
- $$\begin{array}{c} R^{c2} \\ | \\ R^{c1}-N^+-R^{c3} \\ | \\ R^{c4} \end{array} \quad OH^-$$
- [0172]
- [0173] 상기 화학식 (c)에서,
- [0174] R^{c1} , R^{c2} , R^{c3} 및 R^{c4} 는 각각 독립적으로, 할로젠; 치환되지 않거나 또는 할로젠, C_{3-25} 사이클로알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬; 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{3-25} 사이클로알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{2-25} 알케닐렌; 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{4-25} 아릴 또는 하이드록시로 치환된 C_{3-25} 사이클로알킬; 또는 치환되지 않거나 또는 할로젠, 선형 또는 분지형 C_{1-25} 알킬, C_{3-25} 사이클로알킬 또는 하이드록시로 치환된 C_{4-25} 아릴 이고,
- [0175] 바람직하게는 치환되지 않거나 또는 페닐 또는 하이드록시로 치환된 선형 또는 분지형 C_{1-18} 알킬, 치환되지 않거

나 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₅ 알킬 또는 하이드록시로 치환된 C₅₋₁₅ 사이클로알킬, 또는 치환되지 않거나 또는 선형 또는 분지형 C₁₋₅ 알킬 또는 하이드록시로 치환된 C₆₋₁₂ 아릴이고,

[0176] 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥사데실, 하이드록시에틸, 벤질, 아다만틸 및 페닐로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0177] 상기 4급 암모늄 화합물(C)은 바람직하게는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 테트라헥실암모늄 하이드록사이드, 헥사데실트리메틸암모늄 하이드록사이드, 2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 하이드록사이드, 트리메틸페닐암모늄 하이드록사이드, 벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드, 벤질트리에틸암모늄 하이드록사이드 및 N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드로 이루어지는 그룹으로부터 선택된다.

[0178] [양태 3]

[0179] 상기 음이온성 계면활성제(A)의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 0.01 내지 10질량%, 바람직하게는 0.02 내지 5질량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 1질량%인, 양태 1 또는 2에 기술된 전자 디바이스 제조 용액.

[0180] 바람직하게는, 상기 용매(B)의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 80 내지 99.99질량%이고;

[0181] 바람직하게는, 상기 용매(B)에 함유된 물의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 80 내지 99.99질량%이다.

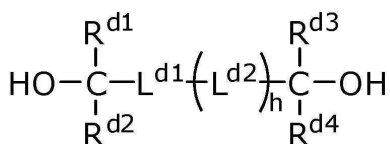
[0182] 바람직하게는, 4급 암모늄 화합물(C)의 함유량이, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.00001 내지 1질량%, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 0.1질량%, 더욱 바람직하게는 0.0002 내지 0.01질량%이다.

[0183] [양태 4]

[0184] 하이드록시-함유 화합물(D)을 추가로 포함하는, 양태 1 내지 3 중 어느 하나에 기술된 전자 디바이스 제조 용액.

[0185] 상기 하이드록시-함유 화합물(D)은 바람직하게는 하기 화학식 (d)로 나타내어진다.

[0186] [화학식 (d)]



[0187]

[0188] 상기 화학식 (d)에서,

[0189] R^{d1}, R^{d2}, R^{d3} 및 R^{d4}는 각각 독립적으로, 수소, 불소 또는 C₁₋₅ 알킬이고; 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소, 불소, 메틸, 에틸, t-부틸, 이소프로필 또는 이소펜틸이고; 보다 바람직하게는 각각 독립적으로, 수소, 메틸 또는 에틸이다.

[0190] L^{d1} 및 L^{d2}는 각각 독립적으로, C₁₋₂₀ 알킬렌, C₁₋₂₀ 사이클로알킬렌, C₂₋₄ 알케닐렌, C₂₋₄ 알키닐렌 또는 C₆₋₂₀ 알릴렌이다. 상기 그룹은 불소, C₁₋₅ 알킬 또는 하이드록시로 치환될 수 있다. 알케닐렌은 1개 이상의 이중 결합을 갖는 2가 탄화수소를 의미하고, 알키닐렌은 1개 이상의 삼중 결합을 갖는 2가 탄화수소 그룹을 의미한다. 바람직하게는, L^{d1} 및 L^{d2}는 각각 독립적으로, 임의로 불소-치환된 C₁₋₅ 알킬렌, C₂₋₄ 알키닐렌 또는 페닐렌(C₆ 알릴렌)이다. L^{d1} 및 L^{d2}는 보다 바람직하게는 각각 독립적으로, 불소-치환된 C₂₋₄ 알킬렌, 아세틸렌(C₂ 알키닐렌) 또는 페닐렌이고; 보다 더 바람직하게는 불소-치환된 C₂₋₄ 알킬렌 또는 아세틸렌이다.

- [0191] 본 발명의 다른 양태에서, L^{d1} 및 L^{d2} 는 또한 바람직하게는, 불소-치환되지 않고, 각각 독립적으로, C_{1-5} 알킬렌, C_{2-4} 알킬닐렌 또는 페닐렌이고, 보다 바람직하게는 각각 독립적으로, C_{2-4} 알킬렌, 아세틸렌 또는 페닐렌이고, 더욱 바람직하게는 각각 독립적으로, C_{2-4} 알킬렌 또는 아세틸렌이다.
- [0192] h 는 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 0 또는 1이고, 더욱 바람직하게는 0이다.
- [0193] [양태 5]
- [0194] 첨가제(E)를 추가로 포함하는, 양태 1 내지 4 중 하나에 기술된 전자 디바이스 제조 용액.
- [0195] 양태 5에서, 상기 첨가제(E)는, 제2 계면활성제, 산, 염기, 살균제, 항균제, 보존제 및 살진균제로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함한다.
- [0196] 상기 첨가제(E)의 함유량은, 상기 전자 디바이스 제조 용액의 총 함유량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.0001 내지 10질량%, 보다 바람직하게는 0.0003 내지 0.1질량%, 더욱 바람직하게는 0.005 내지 0.01질량%이다.
- [0197] [양태 6]
- [0198] 상기 전자 디바이스 제조 용액이 반도체 제조 수용액이고,
- [0199] 바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 반도체 기판 제조 수용액이고;
- [0200] 바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 반도체 기판 제조 공정 세정액이고;
- [0201] 바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 리소그래피 세정액이고;
- [0202] 바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 레지스트 패턴 세정액이고; 또는
- [0203] 바람직하게는, 상기 전자 디바이스 제조 용액이 세정 조성물인, 양태 1 내지 5 중 어느 하나에 기술된 전자 디바이스 제조 용액.
- [0204] [양태 7]
- [0205] 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 기술된 전자 디바이스 제조 용액을 사용하는, 레지스트 패턴의 제조방법.
- [0206] [양태 8]
- [0207] 레지스트 패턴의 제조방법으로서,
- [0208] (1) 하나 이상의 개재층을 포함하거나 포함하지 않는 기판 상에 감광성 수지 조성물을 도포하여 감광성 수지 층을 형성하는 단계;
- [0209] (2) 상기 감광성 수지 층을 방사선에 노출시키는 단계;
- [0210] (3) 노출된 감광성 수지 층을 현상하는 단계 및
- [0211] (4) 현상된 층을 양태 1 내지 6 중 어느 하나에 기술된 전자 디바이스 제조 용액으로 세정하는 단계를 포함하는, 레지스트 패턴의 제조방법.
- [0212] [양태 9]
- [0213] 상기 감광성 수지 조성물이 화학 증폭형 감광성 수지 조성물이고, 바람직하게는, 노출은 극자외선을 사용하여 수행되는, 양태 8에 기술된 레지스트 패턴의 제조방법.
- [0214] [양태 10]
- [0215] 하나의 회로 단위에서의 레지스트 패턴의 최소 스페이스 크기가 10 내지 30nm인, 양태 7 내지 9 중 어느 하나에 기술된 레지스트 패턴의 제조방법.
- [0216] [양태 11]
- [0217] 양태 7 내지 10 중 어느 하나에 기술된 레지스트 패턴의 제조방법을 포함하는, 디바이스의 제조방법.
- [0218] [양태 12]
- [0219] 양태 7 내지 10 중 어느 하나에 기술된 방법으로 제조된 레지스트 패턴을 마스크로서 사용하는 에칭 단계 및 기

판을 가공하는 단계를 추가로 포함하는, 양태 11에 기술된 디바이스의 제조방법.

[양태 13]

가공된 기판 상에 배선을 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 양태 11 또는 12에 기술된 디바이스의 제조방법.

본 발명은 다양한 실시예를 참조하여 이하에 기술된다. 또한, 본 발명의 양태들은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.

<실시예 101의 전자 디바이스 제조 용액의 제조>

탈이온수에, 성분 (A)로서 2-메틸부탄산 및 성분 (C)로서 헥사데실트리메틸암모늄 하이드록사이드를, 이들의 농도가 각각 0.7질량% 및 0.005질량%가 되도록 첨가하고, 혼합물을 교반한다. 시각적으로 이의 완전한 용해가 확인된다. 이를 여과(공극 크기 = 10nm)하여 실시예 101의 전자 디바이스 제조 용액을 얻는다.

<실시예 102 내지 109 및 비교 실시예 101 및 102의 전자 디바이스 제조 용액의 제조>

상기 실시예 101의 제조와 동일한 방식으로, 표 1에 나타난 바와 같은 성분 (A) 및 성분 (C)를 사용하여, 실시예 102 내지 109 및 비교 실시예 101 및 102의 전자 디바이스 제조 용액을 표 1에 나타난 바와 같은 농도가 되도록 제조한다.

비교 실시예 101은 아무것도 첨가하지 않은 탈이온수를 여과한 것이고, 비교 실시예 102는 성분 (A)를 함유하지 않은 것이다.

표 1

표 1

		성분 (A) (질량%)	성분 (C) (질량%)	붕괴 방지
실시예	101	2-메틸부탄산 (0.7)	헥사데실트리메틸암모늄 하이드록사이드 (0.005)	A
	102	2-메틸펜탄산 (0.2)	벤질트리메틸암모늄 하이드록사이드 (0.003)	A
	103	n-헵탄산 (0.06)	N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드 (0.001)	A
	104	2-메틸헥산산 (0.1)	테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (0.005)	A
	105	3,5,5-트리메틸헥산산 (0.04)	2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 하이드록사이드 (0.002)	A
	106	2-메틸헵탄산 (0.05)	테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (0.0005)	A
	107	2-프로필펜탄산 (0.05)	테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (0.001)	A
	108	3,5,5-트리메틸헥산산 (0.03)	N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드 (0.001)	A
	109	2-메틸헵탄산 (0.06)	테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (0.001)	A
비교 실시예	101	-	-	B
	102	-	2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 하이드록사이드 (0.005)	B

<평가 기판 제조 1>

BARC 조성물(AZ Kr-F17B, Merck Electronics K.K.(이하 ME로 나타냄))을 규소 기판 상에 스핀 코팅으로 도포하고, 핫플레이트에서 180℃에서 60초간 가열을 수행하여 필름 두께가 80nm인 BARC를 얻는다. 그 위에 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트(DX6270P, ME)를 도포하고, 핫플레이트에서 120℃에서 90초간 가열을 수행하여 필름 두께가 620nm인 레지스트 필름을 얻는다. 상기 기판을 마스크(250nm, 라인/스페이스 = 1:1)를 통해 KrF

스테퍼(FPA3000 EX5, Canon)를 사용하여 노광한다. 이때 노광량을 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로부터 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 로 변경하여 얻고자 하는 라인 폭을 변경한다.

- [0231] 그 후, 핫플레이트에서 100°C 에서 60초간 PEB를 실시하고, 2.38질량% TMAH 수용액인 현상액을 주입한 후, 이 상태를 60초간 유지한다(패들). 현상액을 패들링한 상태에서 물 주입을 개시한다. 기판을 회전시키면서 현상액을 물로 대체하고, 상기 처리를 물로 패들링한 상태에서 정지하고, 이 상태를 60초간 정지시킨다. 그 후, 상기에서 제조한 실시예 101의 수용액을 물로 패들링한 상태에 주입하고, 기판을 회전시키면서 물을 실시예 101의 전자 디바이스 제조 용액으로 대체하고, 실시예 101의 수용액으로 패들링한 상태에서 실시예 101의 전자 디바이스 제조 용액의 주입을 10초간 정지한다. 기판을 30초간 스핀 건조하여 건조시킨다.
- [0232] 실시예 102 내지 109 및 비교 실시예 102의 경우, 각각의 전자 디바이스 제조 용액을 사용하여 상기과 동일한 방식으로 평가 기판 제조를 수행한다.
- [0233] 비교 실시예 101은 기판을 물로 패들링한 상태 후 즉시 스핀 건조한다는 점에서 상기 실시예 101과 상이하지만, 이를 제외하고는 실시예 101과 동일하다.
- [0234] <붕괴 방지의 평가>
- [0235] 제조 1의 평가 기판을 사용하여 패턴 붕괴 방지 성능의 평가를 수행한다. SEM 장비 S-9220(Hitachi High-Technologies)을 사용하여 레지스트 패턴을 관찰하고, 패턴 붕괴의 유무를 관찰한다. 평가 기준은 이하와 같다. 비교 실시예 101에서, 라인 폭이 190nm 보다 얇아졌을 때 레지스트 패턴의 패턴 붕괴를 확인한다. 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.
- [0236] A: 라인 폭이 150nm 이상 177nm 이하인 레지스트 패턴에서 패턴 붕괴가 확인되지 않는다.
- [0237] B: 라인 폭이 150nm 이상 197nm 이하인 레지스트 패턴에서 패턴 붕괴가 확인된다.
- [0238] C: 라인 폭이 200nm 초과인 레지스트 패턴에서 패턴 붕괴가 확인된다.
- [0239] <실시예 201 내지 206 및 비교 실시예 201 내지 204의 전자 디바이스 제조 용액의 제조>
- [0240] 상기 실시예 101의 전자 디바이스 제조 용액의 제조와 동일한 방법으로, 표 2에 나타난 성분 (A), 성분 (C) 및 성분 (D)를 사용하여, 실시예 201 내지 206 및 비교 실시예 201 내지 204의 전자 디바이스 제조 용액을 표 2에 나타난 농도가 되도록 제조한다.
- [0241] 또한, 비교 실시예 203은 아무것도 첨가하지 않은 탈이온수를 여과한 것이다.

표 2

표 2

		성분 (A) (질량%)	성분 (C) (질량%)	성분 (D) (질량%)	한계 패턴 크기 (nm)	LWR (nm)
실시예	201	2-메틸헥산산 (0.08)	테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (0.01)	-	14.5	4.1
	202	2-메틸부탄산(0.7)	2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 하이드록사이드(0.003)	-	14.3	4.1
	203	3,5,5-트리메틸헥산산 (0.04)	테트라부틸암모늄 하이드록사이드(0.0005)	-	13.9	4.0
	204	n-헵탄산 (0.06)	N,N,N-트리메틸-1-아다만틸암모늄 하이드록사이드(0.001)	-	14.2	4.2
	205	2-메틸헥산산 (0.07)	테트라부틸암모늄 하이드록사이드 (0.0005)	2,2,3,3-테트라플루오로-1,4-부탄디올 (0.05)	13.5	4.1
	206	2-메틸헥산산 (0.06)	2-하이드록시에틸트리메틸암모늄 하이드록사이드(0.01)	2,4,7,9-테트라메틸-5-데칸-4,7-디올 (0.01)	13.3	4.0
비교 실시예	201	2-메틸헥산산 (0.08)	-	-	16.4	4.3
	202	2-메틸펜탄산 (0.2)	-	-	16.3	4.5
	203	-	-	-	17.3	4.2
	204	-	테트라부틸암모늄 하이드록사이드(0.002)	-	17.0	4.0

[0242]

[0243] <평가 기관 제조 2>

[0244] 규소 기판을 헥사메틸디실라잔(HMDS)으로 90℃에서 30초간 처리한다. 그 위에 EUV용 PHS-아크릴레이트계 화학 증폭형 레지스트를 스핀 코팅으로 도포하고, 핫플레이트에서 110℃에서 60초간 가열을 수행하여 필름 두께가 50nm인 레지스트 필름을 얻는다. 상기 기판을 마스크(16nm, 라인/스페이스 = 1:1)를 통해 EUV 스테퍼(NXE: 3400, ASML)를 사용하여 노광한다. 이때, 노광량을 변경하여 얻고자 하는 라인 폭을 변화시킨다. 그 후, 핫플레이트에서 100℃에서 60초간 PEB를 실시하고, 2.38질량% TMAH 수용액인 현상액을 주입한 후, 이 상태를 30초간 유지한다(패들). 현상액을 패들링한 상태에서 물 주입을 개시한다. 기판을 회전시키면서 현상액을 물로 대체하고, 상기 처리를 물로 패들링한 상태에서 중단하고, 이 상태를 60초간 정치시킨다. 그 후, 실시예 201의 전자 디바이스 제조 용액을 물로 패들링한 상태에 주입하고, 기판을 회전시키면서 물을 실시예 201의 전자 디바이스 제조 용액으로 대체하고, 실시예 201의 전자 디바이스 제조 용액으로 패들링한 상태에서 실시예 201의 전자 디바이스 제조 용액의 주입을 10초간 중단한다. 상기 기판을 스핀 건조하여 건조시킨다.

[0245] 실시예 202 내지 206 및 비교 실시예 201, 202 및 204의 전자 디바이스 제조 용액에 대하여, 상기와 동일한 방식으로 각각의 전자 디바이스 제조 용액을 사용하여 평가 기관 제조를 실시한다.

[0246] 비교 실시예 201은 현상액을 물로 대체하고 물로 패들링한 상태 후 바로 기판을 스핀 건조하는 점에서 상기 실시예 201과 상이하지만, 그 외에는 실시예 201과 동일하다.

[0247] <한계 패턴 크기(16nm, 라인/스페이스)의 평가>

[0248] 길이 측정 SEM CG5000(Hitachi High-Technologies)을 사용하여, 제조 2의 평가 기관 상에 형성된 레지스트 패

턴의 라인 폭 및 패턴 붕괴의 유무를 관찰한다. 노광량이 증가함에 따라 라인 폭은 감소한다. 패턴 붕괴가 발생하지 않는 최소 라인 폭 크기를 "한계 패턴 크기"로 정의한다. 결과는 표 2에 나타낸 바와 같다.

[0249] <LWR(16nm, 라인/스페이스)의 평가>

[0250] 제조 2의 평가 기관 상에 형성된 레지스트 패턴의 LWR을 평가한다. 길이 측정기 SEM CG5000을 사용하여 라인 폭이 16nm인 레지스트 패턴의 LWR(라인 폭 거칠기)을 측정한다. 결과는 표 2에 나타낸 바와 같다.

부호의 설명

- [0251]
- 1 레지스트 패턴 벽
 - 2 전자 디바이스 제조 용액
 - 3 피치 크기

도면

도면1

