(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0167007
(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/2004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7031541
(22) 출원일자(국제) 2023년03월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월20일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/011405
(87) 국제공개번호 WO 2023/182408
국제공개일자 2023년09월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-047111 2022년03월23일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
시미즈, 쇼우
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **플루오렌골격을 갖는 레지스트 하층막 형성 조성물**

(57) 요 약

플루오렌구조를 포함하는 중합체 및 용제를 함유하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물이다.

(52) CPC특허분류
H01L 21/0274 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

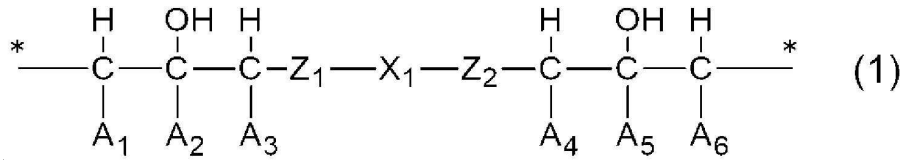
플루오렌구조를 포함하는 중합체 및 용제를 함유하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합체가, 하기 식(1)로 표시되는 부분구조를 포함하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[화학식 1]



(1)

(식(1) 중, X_1은, 플루오렌구조를 갖는 2가의 유기기를 나타낸다.

Z_1, 및 Z_2는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -C(=O)O- 또는 -O-C_mH_{2m}-O-(m은, 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.

A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 및 A_6은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

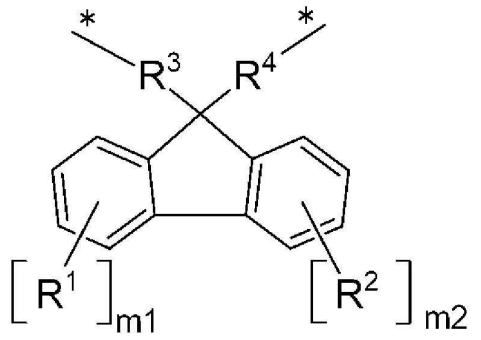
*는, 결합손을 나타낸다.)

청구항 3

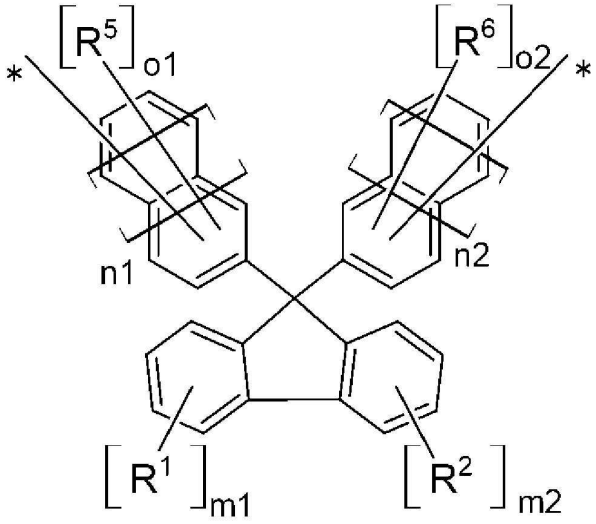
제2항에 있어서,

상기 식(1) 중의 X_1이, 하기 식(1-A) 또는 (1-B)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[화학식 2]



(1-A)



(1-B)

(식(1-A) 및 (1-B) 중, R^1, R^2, R^5 및 R^6은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소원자수 1~6의 아실기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 6~20의 아릴기, 탄소원자수 2~20의 알케닐기 또는 탄소원자수 2~10의 알키닐기를 나타내고, 상기 아실기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기, 알케닐기 및 알키닐기는, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 글리시딜기 및 카르복실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 1개 또는 복수 갖고 있을 수도 있다.

R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로, 단결합, 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.

m1 및 m2는, 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.

n1 및 n2는, 각각 독립적으로, 0 또는 1을 나타낸다.

n1이 0일 때, o1은, 0~4의 정수를 나타낸다. n1이 1일 때, o1은, 0~6의 정수를 나타낸다.

n2가 0일 때, o2는, 0~4의 정수를 나타낸다. n2가 1일 때, o2는, 0~6의 정수를 나타낸다.

R^1~R^6이 각각 복수일 때, 복수의 R^1~R^6의 각각은 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

1개의 R^5와 1개의 R^6은, 하나가 되어 -O-결합을 형성하고 있을 수도 있다.

*는, 결합손을 나타낸다.)

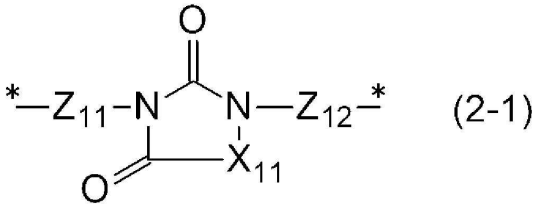
청구항 4

제2항에 있어서,

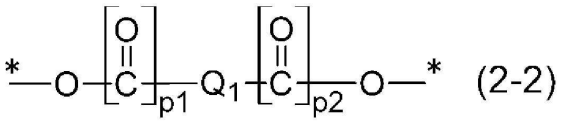
상기 중합체가, 추가로 하기 식(2-1)로 표시되는 부분구조 및 하기 식(2-2)로 표시되는 부분구조 중 적어도 어

느 하나를 포함하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[화학식 3]



(2-1)



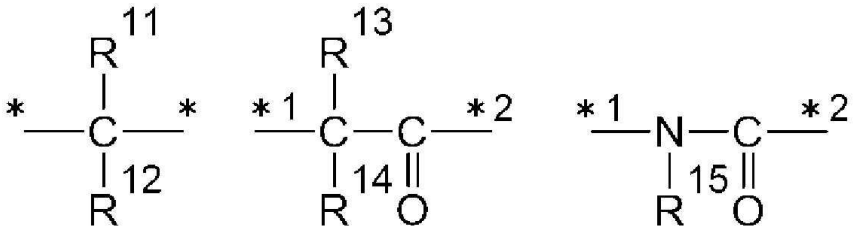
(2-2)

(식(2-1) 중, X_{11}은, 하기 식(2-1-1)~(2-1-3) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

Z_{11} 및 Z_{12}는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식(2-1-4)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.

식(2-2) 중, Q_1은, 단결합, 또는 2가의 유기기를 나타낸다. p1 및 p2는, 각각 독립적으로, 0 또는 1을 나타낸다.

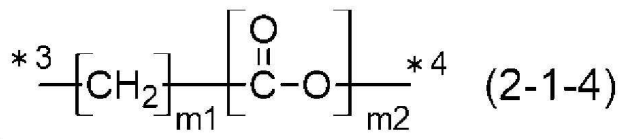
[화학식 4]



(2-1-1) (2-1-2) (2-1-3)

(식(2-1-1)~(2-1-3) 중, R^{11}~R^{15}는, 각각 독립적으로, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. R^{11}과 R^{12}는, 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. R^{13}과 R^{14}는, 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[화학식 5]



(2-1-4)

(식(2-1-4) 중, m1은 1~4의 정수를 나타내고, m2는 0 또는 1을 나타낸다. *3은 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *4는 결합손을 나타낸다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

가교제를 추가로 함유하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

경화촉매를 추가로 함유하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

막두께가 10nm 이하인 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막의 형성에 이용되는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물의 경화물인, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막.

청구항 9

반도체기판과,

제8항에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막,

을 구비하는 반도체 가공용 기판.

청구항 10

반도체기판의 위에, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 하층막의 위에, 레지스트막을 형성하는 공정,

을 포함하는, 반도체 소자의 제조방법.

청구항 11

반도체기판의 위에, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 하층막의 위에, 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트막에 EB 또는 EUV를 조사하고, 이어서, 상기 레지스트막을 현상하여, 레지스트패턴을 얻는 공정과,

상기 레지스트패턴을 마스크에 이용하여, 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,

을 포함하는, 패턴형성방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막, 반도체 가공용 기판, 반도체 소자의 제조방법, 및 패턴형성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] LSI(반도체 집적회로) 등의 반도체장치에 있어서는, 집적도의 향상에 수반하여, 미세패턴의 형성이 요구되고 있고, 최근의 최소 패턴사이즈는, 100nm 이하에 도달하고 있다.

[0003] 이러한 반도체장치에 있어서의 미세패턴의 형성은, 노광장치에 있어서의 광원의 단파장화, 및 레지스트재료의 개량에 의해 실현되어 왔다. 현재는, 심자외선인 파장 193nm의 ArF(불화아르곤)엑시머레이저광을 광원으로, 물을 개재하여 노광을 행하는 액침노광법이 행해지고 있고, 레지스트재료에 대해서도, 아크릴 수지를 베이스로 한 다양한 ArF대응 레지스트재료가 개발되고 있다.

[0004] 더 나아가, 차세대의 노광기술로서, 전자선(EB: Electron beam)에 의한 EB 노광법, 또는 파장 13.5nm의 연X선을 광원으로 하는 EUV(극단자외선) 노광법의 검토가 진행되고 있고, 패턴사이즈는 30nm 이하로, 보다 한층의 미세화가 진행되고 있다.

[0005] 그러나, 이러한 패턴사이즈의 미세화에 수반하여, 레지스트패턴 측벽의 덜컹거림(LER; Line edge roughness) 및 레지스트패턴폭의 불균일함(LWR: Line width roughness)이 커져, 디바이스성능에 악영향을 미칠 우려가 높아지고 있다. 노광장치, 레지스트재료, 프로세스조건의 최적화 등으로, 이들을 억제하는 검토는 이루어지고 있지만, 충분한 결과는 얻어지지 않았다. 한편, LWR과 LER은 관련이 있어, LWR을 개선함으로써, LER도 개선된다.

[0006] 상기 문제를 해결하는 방법으로서, 현상처리 후의 린스공정에 있어서, 특정 이온성의 계면활성제를 포함하는 수용액을 이용하여 레지스트패턴을 처리함으로써, 현상처리에 의한 디펙트(나머지의 발생이나 패턴무너짐 등의 결함)를 억제함과 동시에, 레지스트패턴의 요철을 용해하여, 상기 LWR, LER을 개선하는 방법이 개시되어 있다(특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2007-213013호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, EB 또는 EUV 리소그래피에 있어서의 레지스트패턴의 LWR을 개선할 수 있는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막, 반도체 가공용 기판, 반도체 소자의 제조방법, 및 패턴형성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

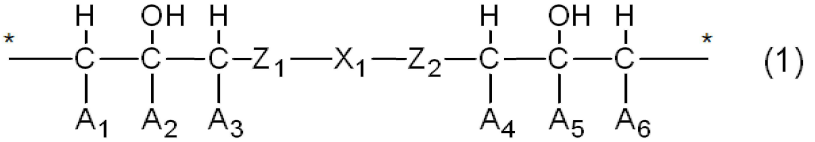
[0009] 본 발명자들은, 상기의 과제를 해결하기 위해, 예의 검토를 행한 결과, 상기의 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 이하의 요지를 갖는 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하를 포함한다.

[0011] [1] 플루오렌구조를 포함하는 중합체 및 용제를 함유하는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0012] [2] 상기 중합체가, 하기 식(1)로 표시되는 부분구조를 포함하는, [1]에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0013] [화학식 1]

[0014] 

[0015] (식(1) 중, X_1은, 플루오렌구조를 갖는 2가의 유기기를 나타낸다.

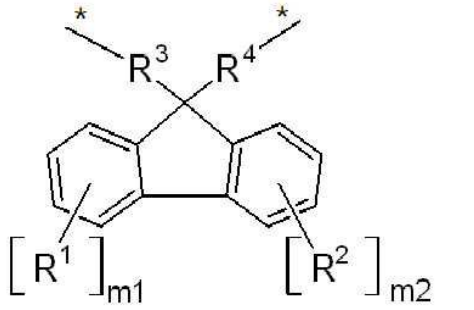
[0016] Z_1, 및 Z_2는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -C(=O)O- 또는 -O-C_mH_{2m}-O-(m은, 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.

[0017] A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 및 A_6은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

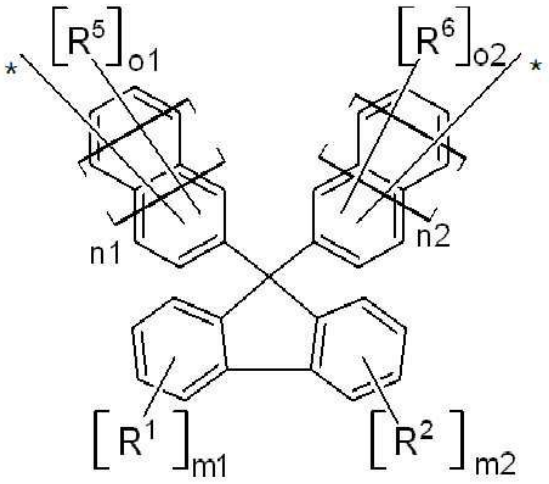
[0018] *는, 결합손을 나타낸다.)

[0019] [3] 상기 식(1) 중의 X_1이, 하기 식(1-A) 또는 (1-B)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, [2]에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0020] [화학식 2]



(1-A)



(1-B)

[0021]

[0022] (식(1-A) 및 (1-B) 중, R^1, R^2, R^5 및 R^6은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소원자수 1~6의 아실기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 6~20의 아릴기, 탄소원자수 2~20의 알케닐기 또는 탄소원자수 2~10의 알키닐기를 나타내고, 상기 아실기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기, 알케닐기 및 알키닐기는, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 글리시딜기 및 카르복실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 1개 또는 복수 갖고 있을 수도 있다.

[0023] R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로, 단결합, 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.

[0024] m1 및 m2는, 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0025] n1 및 n2는, 각각 독립적으로, 0 또는 1을 나타낸다.

[0026] n1이 0일 때, o1은, 0~4의 정수를 나타낸다. n1이 1일 때, o1은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0027] n2가 0일 때, o2는, 0~4의 정수를 나타낸다. n2가 1일 때, o2는, 0~6의 정수를 나타낸다.

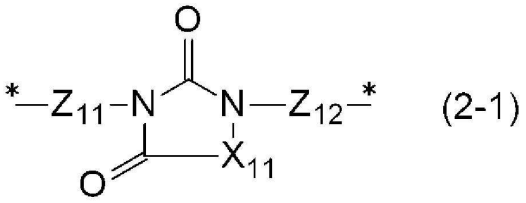
[0028] R^1~R^6이 각각 복수일 때, 복수의 R^1~R^6의 각각은 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

[0029] 1개의 R^5와 1개의 R^6은, 하나가 되어 -O-결합을 형성하고 있을 수도 있다.

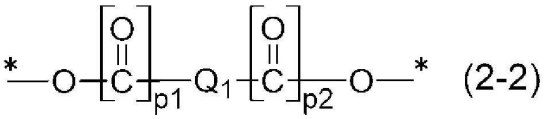
[0030] *는, 결합손을 나타낸다.)

[0031] [4] 상기 중합체가, 추가로 하기 식(2-1)로 표시되는 부분구조 및 하기 식(2-2)로 표시되는 부분구조 중 적어도 어느 하나를 포함하는, [2] 또는 [3]에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0032] [화학식 3]



(2-1)



(2-2)

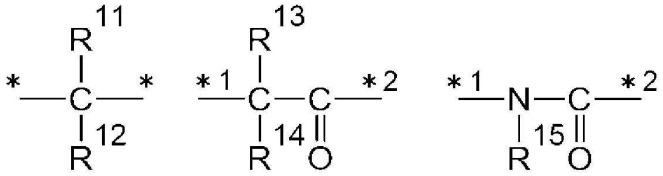
[0033]

[0034] (식(2-1) 중, X_{11}은, 하기 식(2-1-1)~(2-1-3) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

[0035] Z_{11} 및 Z_{12}는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식(2-1-4)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.

[0036] 식(2-2) 중, Q_1은, 단결합, 또는 2가의 유기기를 나타낸다. p1 및 p2는, 각각 독립적으로, 0 또는 1을 나타낸다.

[0037] [화학식 4]

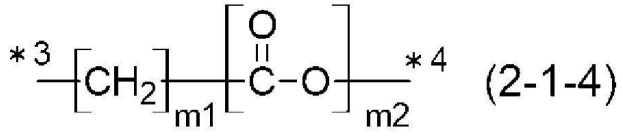


(2-1-1) (2-1-2) (2-1-3)

[0038]

[0039] (식(2-1-1)~(2-1-3) 중, R^{11}~R^{15}는, 각각 독립적으로, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. R^{11}과 R^{12}는, 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. R^{13}과 R^{14}는, 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0040] [화학식 5]



(2-1-4)

[0041]

[0042] (식(2-1-4) 중, m1은 1~4의 정수를 나타내고, m2는 0 또는 1을 나타낸다. *3은 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *4는 결합손을 나타낸다.)

[0043] [5] 추가로, 가교제를 함유하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0044] [6] 추가로, 경화촉매를 함유하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0045] [7] 막두께가 10nm 이하인 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막의 형성에 이용되는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0046] [8] [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물의 경화물인, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막.

[0047] [9] 반도체기판과,

[0048] [8]에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막,

[0049] 을 구비하는 반도체 가공용 기판.

[0050] [10] 반도체기판의 위에, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

[0051] 상기 레지스트 하층막의 위에, 레지스트막을 형성하는 공정,

[0052] 을 포함하는, 반도체 소자의 제조방법.

[0053] [11] 반도체기판의 위에, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

[0054] 상기 레지스트 하층막의 위에, 레지스트막을 형성하는 공정과,

[0055] 상기 레지스트막에 EB 또는 EUV를 조사하고, 이어서, 상기 레지스트막을 현상하여, 레지스트패턴을 얻는 공정과,

[0056] 상기 레지스트패턴을 마스크에 이용하여, 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,

[0057] 을 포함하는, 패턴형성방법.

발명의 효과

[0058] 본 발명에 따르면, EB 또는 EUV 리소그래피에 있어서의 레지스트패턴의 LWR을 개선할 수 있는, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물, EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막, 반도체 가공용 기판, 반도체 소자의 제조방법, 및 패턴형성방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 본 발명자들은, 린스공정 이외의 방법으로 LWR을 개선할 수 있는 방법에 대하여 검토하였다. 그 결과, 플루오렌구조를 포함하는 중합체를 함유하는 레지스트 하층막 형성용 조성물로부터 형성되는 레지스트 하층막이, EB 또는 EUV 리소그래피에 있어서의 레지스트패턴의 LWR의 개선에 유효한 것을 발견하였다.

[0060] (EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물)

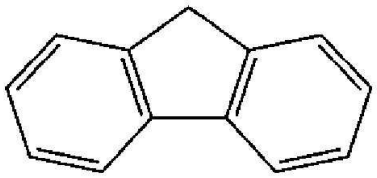
[0061] 본 발명의 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물(이하, 간단히, 「레지스트 하층막 형성용 조성물」이라고 칭하는 경우가 있다)은, 플루오렌구조를 포함하는 중합체 및 용제를 함유한다.

[0062] <플루오렌구조를 포함하는 중합체>

[0063] 플루오렌구조를 포함하는 중합체는, 플루오렌구조를 포함하는 한 특별히 제한되지 않는다.

[0064] 플루오렌구조란, 이하의 구조를 의미한다.

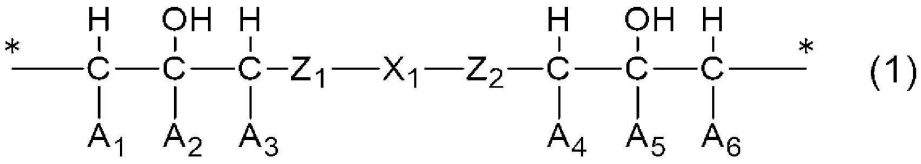
[0065] [화학식 6]



[0066]

[0067] 플루오렌구조를 포함하는 중합체는, 본 발명의 효과를 호적하게 얻는 관점에서, 하기 식(1)로 표시되는 부분구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0068] [화학식 7]



(1)

[0069]

[0070] (식(1) 중, X_1은, 플루오렌구조를 갖는 2가의 유기기를 나타낸다.

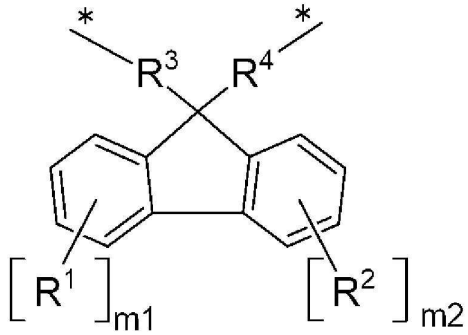
[0071] Z_1, 및 Z_2는, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -C(=O)O- 또는 -O-C_mH_{2m}-O-(m은, 1~6의 정수를 나타낸다.)를 나타낸다.

[0072] A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 및 A_6은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.

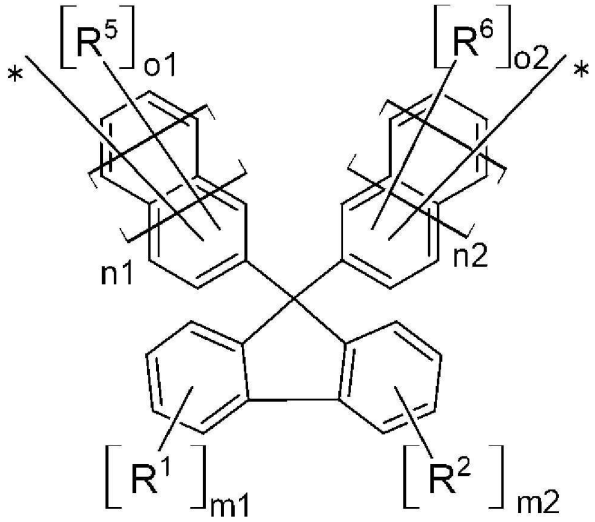
[0073] *는, 결합손을 나타낸다.)

[0074] 식(1) 중의 X_1로는, 본 발명의 효과를 호적하게 얻는 관점에서, 하기 식(1-A) 또는 (1-B)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0075] [화학식 8]



(1-A)



(1-B)

[0076]

[0077] (식(1-A) 및 (1-B) 중, R^1, R^2, R^5 및 R^6은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소원자수 1~6의 아실기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 6~20의 아릴기, 탄소원자수 2~20의 알케닐기 또는 탄소원자수 2~10의 알키닐기를 나타내고, 상기 아실기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기, 알케닐기 및 알키닐기는, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 글리시딜기 및 카르복실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기를 1개 또는 복수 갖고 있을 수도 있다.

[0078] R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로, 단결합, 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.

[0079] m1 및 m2는, 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0080] n1 및 n2는, 각각 독립적으로, 0 또는 1을 나타낸다.

[0081] n1이 0일 때, o1은, 0~4의 정수를 나타낸다. n1이 1일 때, o1은, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0082] n2가 0일 때, o2는, 0~4의 정수를 나타낸다. n2가 1일 때, o2는, 0~6의 정수를 나타낸다.

[0083] R^1~R^6이 각각 복수일 때, 복수의 R^1~R^6의 각각은 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

[0084] 1개의 R^5와 1개의 R^6은, 하나가 되어 -O-결합을 형성하고 있을 수도 있다.

[0085] *는, 결합손을 나타낸다.)

[0086] R^1, R^2, R^5 및 R^6은, 각각 독립적으로, 하이드록시기, 탄소원자수 1~6의 아실기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기, 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 6~20의 아릴기, 탄소원자수 2~20의 알케닐기 또는 탄소원자수 2~10의 알키닐기를 나타낸다. 단, 아실기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 알킬기, 아릴기, 알케닐기 및 알키닐기는, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 하이드록시기, 글리시딜기 및 카르복실기로 이

루어지는 군으로부터 선택되는 기를 1개 또는 복수 갖고 있을 수도 있다.

[0087] 탄소원자수 1~6의 아실기로는, 예를 들어, 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 발레릴기, 이소발레릴기 등을 들 수 있다.

[0088] 탄소원자수 1~6의 알콕시기로는, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, sec-부톡시기, n-펜톡시기, 네오펜톡시기, n-헥실옥시기, 이소헥실옥시기, 3-메틸펜톡시기 등을 들 수 있다.

[0089] 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기로는, 예를 들어, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, i-프로폭시카르보닐기, n-부톡시카르보닐기, i-부톡시카르보닐기, sec-부톡시카르보닐기, tert-부톡시카르보닐기, n-펜틸옥시카르보닐기, n-헥실옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0090] 탄소원자수 1~10의 알킬기로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등의 직쇄 알킬기; 이소프로필기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1-메틸펜틸기, 이소헥실기, 1-프로필부틸기, 2-에틸헥실기, 이소노닐기 등의 분지쇄상 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, p-tert-부틸시클로헥실기, 아다만틸기 등의 환상 알킬기 등을 들 수 있다.

[0091] 탄소원자수 6~20의 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 안트라실기, 페난토실기, 피레닐기 등을 들 수 있다.

[0092] 탄소원자수 2~20의 알케닐기로는, 예를 들어, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기 등을 들 수 있다.

[0093] 탄소원자수 2~10의 알키닐기로는, 예를 들어, 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기, 헵티닐기, 옥티닐기, 노니닐기, 데시닐기, 부타디이닐기, 펜타디이닐기, 헥사디이닐기, 헵타디이닐기, 옥타디이닐기, 노나디이닐기, 데카디이닐기 등을 들 수 있다.

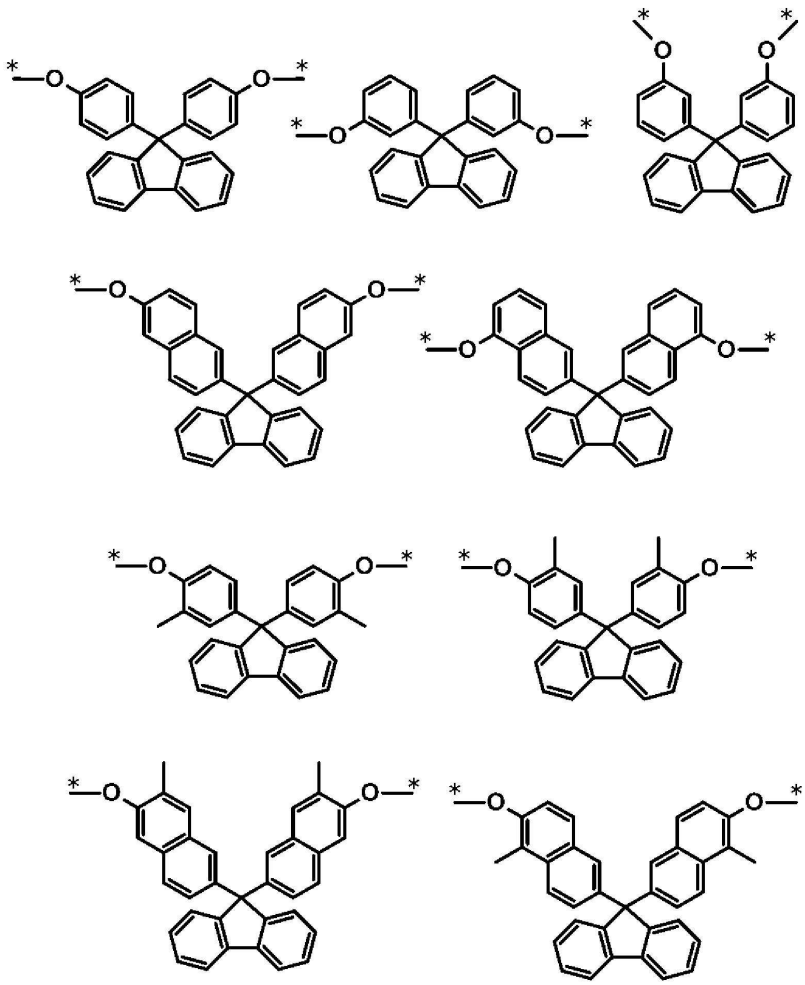
[0094] R^3 및 R^4는, 각각 독립적으로, 단결합, 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.

[0095] 탄소원자수 1~10의 알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1-메틸에틸렌기, 1,4-부틸렌기, 1-에틸에틸렌기, 1-메틸프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 1,5-펜틸렌기, 1-메틸부틸렌기, 2-메틸부틸렌기, 1,1-디메틸프로필렌기, 1,2-디메틸프로필렌기, 1-에틸프로필렌기, 2-에틸프로필렌기, 1,6-헥실렌기, 1,4-시클로헥실렌기, 1,8-옥틸렌기, 2-에틸옥틸렌기, 1,9-노닐렌기, 1,10-데실렌기 등을 들 수 있다.

[0096] Z_1, 및 Z_2에 있어서의 $-O-C_mH_{2m}-O-$ 중의 $-C_mH_{2m}-$기는, 직쇄일 수도 있고, 분지쇄일 수도 있다.

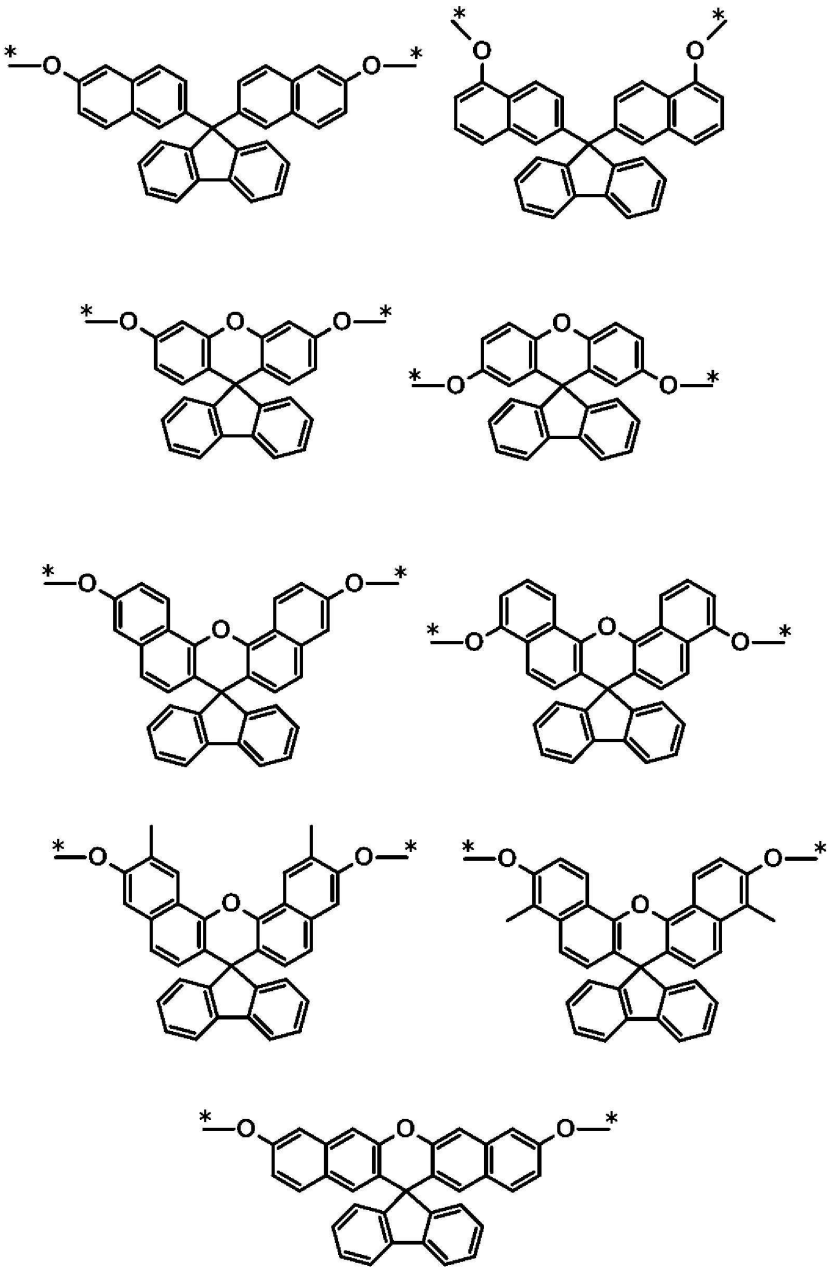
[0097] 식(1) 중의 「$*-Z_1-X_1-Z_2-*$」로는, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0098] [화학식 9]



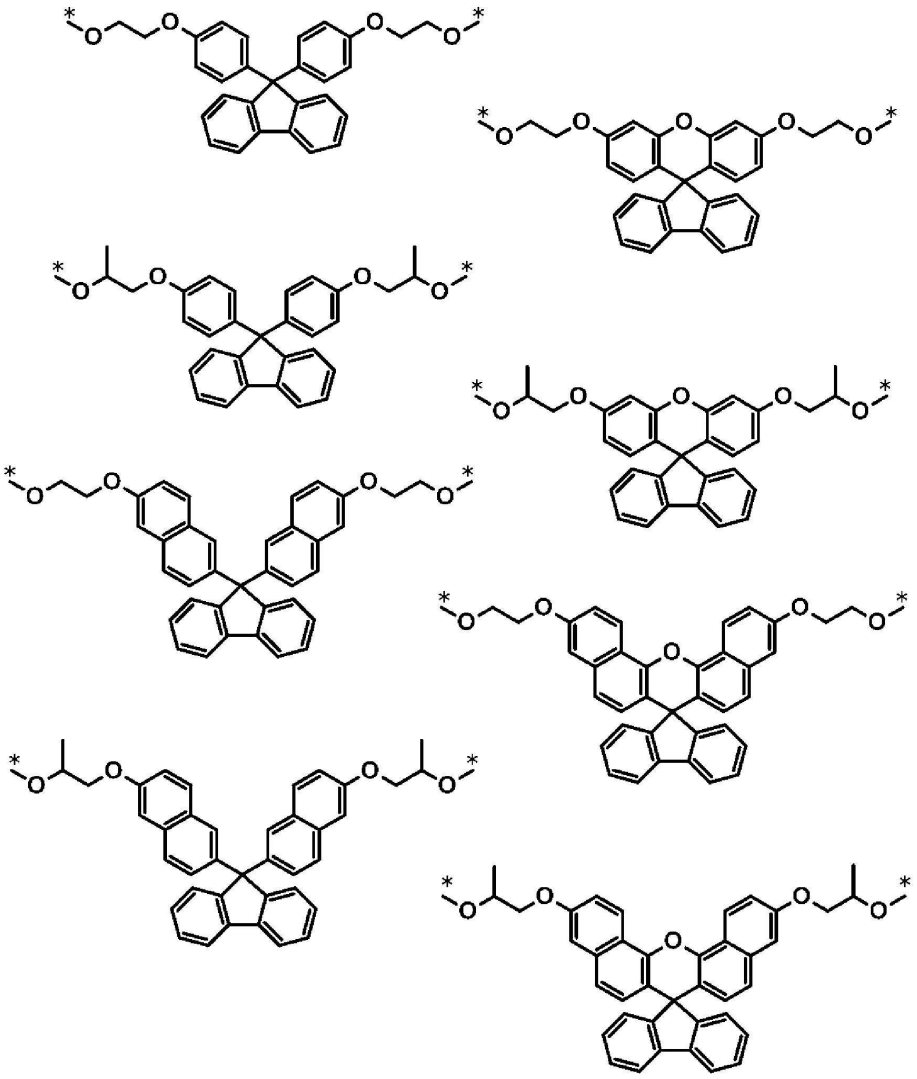
[0099]

[0100] [화학식 10]



[0101]

[0102] [화학식 11]

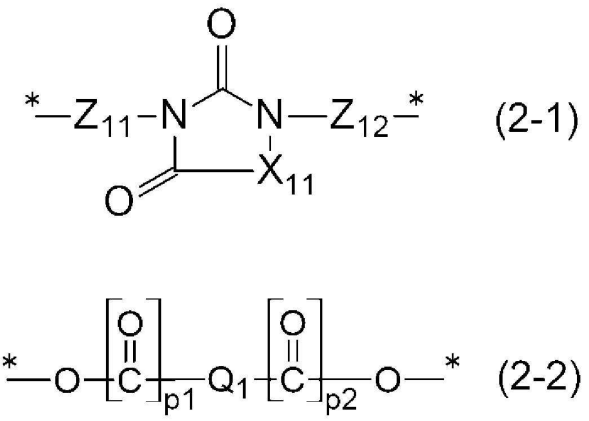


[0103]

[0104] 상기 구조 중, *는 결합손을 나타낸다.

[0105] 플루오렌구조를 포함하는 중합체는, 추가로, 하기 식(2-1)로 표시되는 부분구조 및 하기 식(2-2)로 표시되는 부분구조 중 적어도 어느 하나를 포함하고 있을 수도 있다.

[0106] [화학식 12]



[0107]

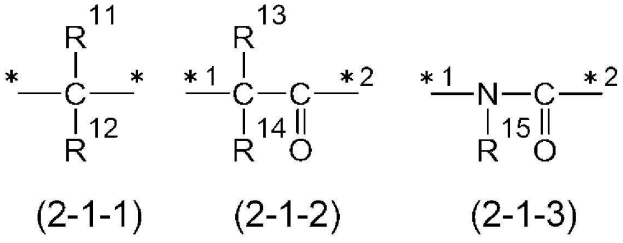
[0108] (식(2-1) 중, X_{11}은, 하기 식(2-1-1)~(2-1-3) 중 어느 하나로 표시되는 기를 나타낸다.

[0109] Z_{11} 및 Z_{12}는, 각각 독립적으로, 단결합 또는 하기 식(2-1-4)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.

[0110] 식(2-2) 중, Q_1은, 단결합, 또는 2가의 유기기를 나타낸다. p1 및 p2는, 각각 독립적으로, 0 또는 1을 나타낸다.

[0111] *는, 결합손을 나타낸다.)

[0112] [화학식 13]

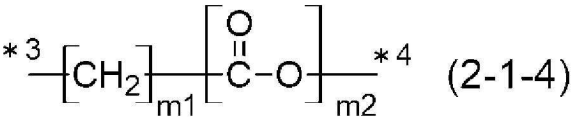


(2-1-1) (2-1-2) (2-1-3)

[0113]

[0114] (식(2-1-1)~(2-1-3) 중, R^{11}~R^{15}는, 각각 독립적으로, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 이 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 기로 치환되어 있을 수도 있다. R^{11}과 R^{12}는, 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. R^{13}과 R^{14}는, 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다. *는 결합손을 나타낸다. *1은 탄소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *2는 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0115] [화학식 14]



(2-1-4)

[0116]

[0117] (식(2-1-4) 중, m1은 1~4의 정수를 나타내고, m2는 0 또는 1을 나타낸다. *3은 질소원자에 결합하는 결합손을 나타낸다. *4는 결합손을 나타낸다.)

[0118] 탄소원자수 1~10의 알킬기의 구체예로는, 예를 들어, 식(1-A) 및 (1-B) 중, R^1, R^2, R^5 및 R^6의 설명에서 예로 든 알킬기를 들 수 있다.

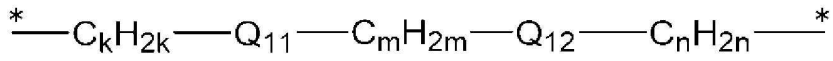
[0119] 탄소원자수 2~10의 알케닐기로는, 예를 들어, 식(1-A) 및 (1-B) 중, R^1, R^2, R^5 및 R^6의 설명에서 예로 든 알케닐기를 들 수 있다.

[0120] 탄소원자수 2~10의 알키닐기로는, 예를 들어, 식(1-A) 및 (1-B) 중, R^1, R^2, R^5 및 R^6의 설명에서 예로 든 알키닐기를 들 수 있다.

[0121] Q_1로는, 2가의 유기기이면, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 탄소원자수 1~20의 2가의 유기기를 들 수 있다. 탄소원자수 1~10의 2가의 유기기로는, 예를 들어, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 들 수 있다.

[0122] 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기로는, 예를 들어, 하기 (Q1-1)로 표시되는 알킬렌기를 들 수 있다.

[0123] [화학식 15]



(Q1-1)

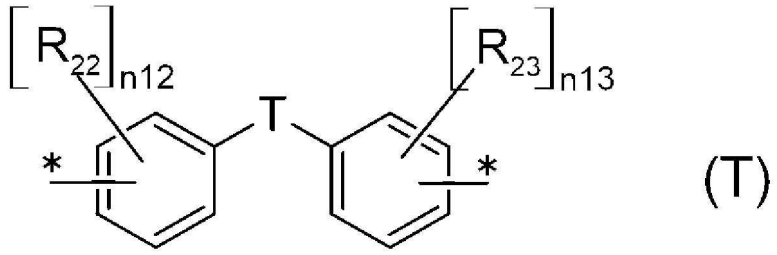
[0124]

[0125] (식(Q1-1) 중, Q_{11}, 및 Q_{12}는, 각각 독립적으로, 단결합, 산소원자, 또는 황원자를 나타낸다. k, m, 및 n은, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타내고, 또한, k+m+n은, 1~10의 정수를 나타낸다. 단, k가 0일 때, Q_{11}은, 단결합을 나타내고, n이 0일 때, Q_{12}는, 단결합을 나타낸다.)

[0126] k, m, 및 n이, 각각, 1 이상일 때, $-C_kH_{2k}-$, $-C_mH_{2m}-$, 및 $-C_nH_{2n}-$은, 알킬렌기를 나타낸다. 알킬렌기는, 직쇄일 수도 있고, 분지쇄일 수도 있다.

[0127] Q_1은, 하기 식(T)로 표시되는 기일 수도 있다.

[0128] [화학식 16]



(T)

[0129]

[0130] (식(T) 중, T는, 단결합, 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.

[0131] R_{22} 및 R_{23}은, 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기를 나타낸다.

[0132] n12 및 n13은, 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.

[0133] R_{22}가 2개 이상일 때, 2개 이상의 R_{22}는, 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

[0134] R_{23}이 2개 이상일 때, 2개 이상의 R_{23}은, 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

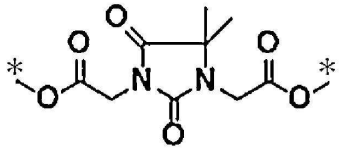
[0135] *는, 결합손을 나타낸다.)

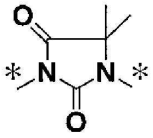
[0136] 식(T) 중의 T에 있어서의 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기의 치환기로는, 예를 들어, 불소원자를 들 수 있다. 탄소원자수 1~10의 알킬렌기에 있어서의 치환기는, 1개일 수도 있고, 2개 이상일 수도 있다.

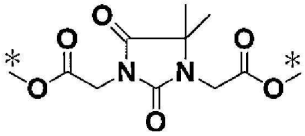
[0137] 식(T) 중의 R_{22} 및 R_{23}에 있어서의 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기의 치환기로는, 예를 들어, 불소원자를 들 수 있다. 탄소원자수 1~10의 알킬기에 있어서의 치환기는, 1개일 수도 있고, 2개 이상일 수도 있다.

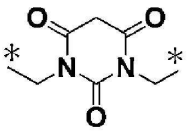
[0138] 식(2-1)로는, 예를 들어, 이하의 구조를 들 수 있다.

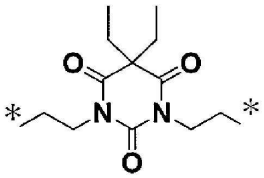
[0139] [화학식 17]

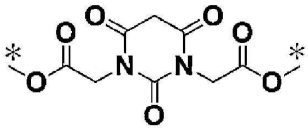


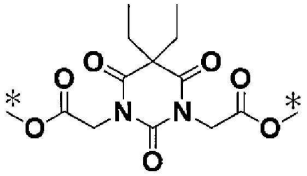






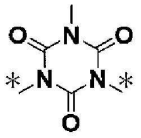


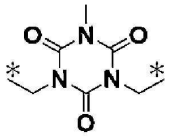


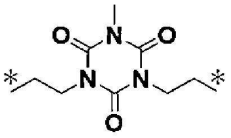


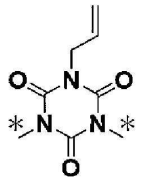
[0140]

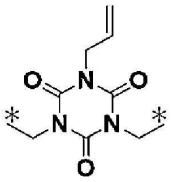
[0141] [화학식 18]

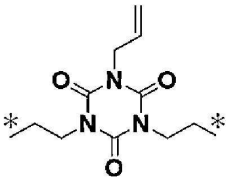


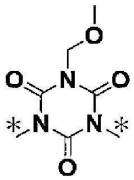


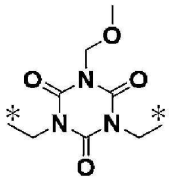


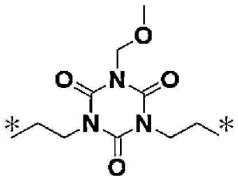






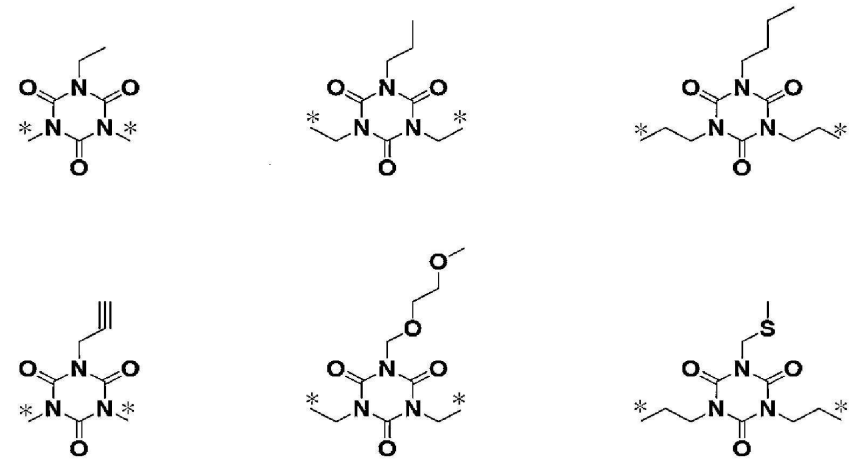






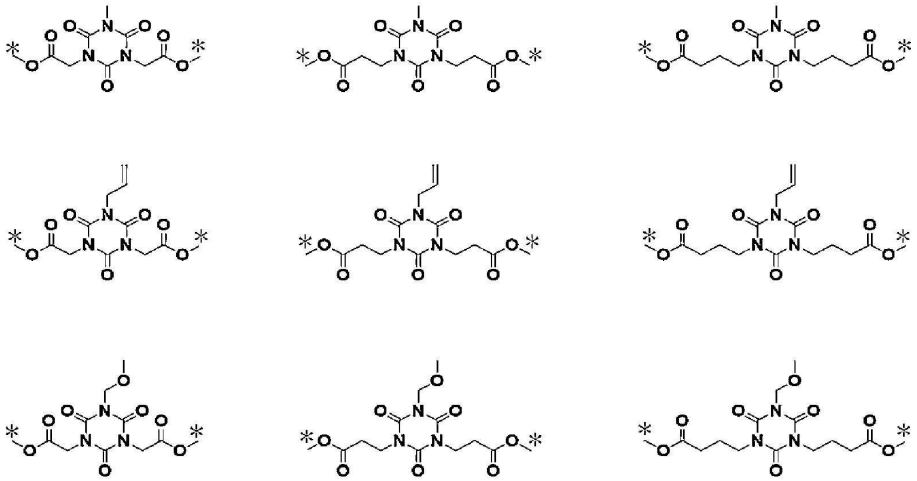
[0142]

[0143] [화학식 19]



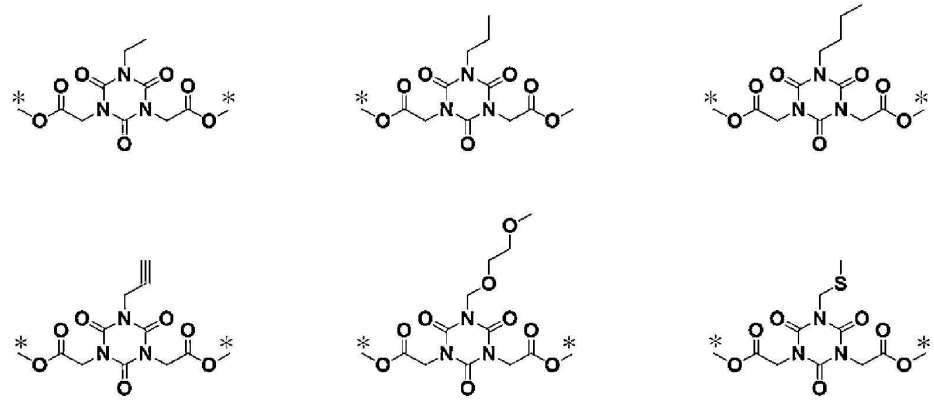
[0144]

[0145] [화학식 20]



[0146]

[0147] [화학식 21]

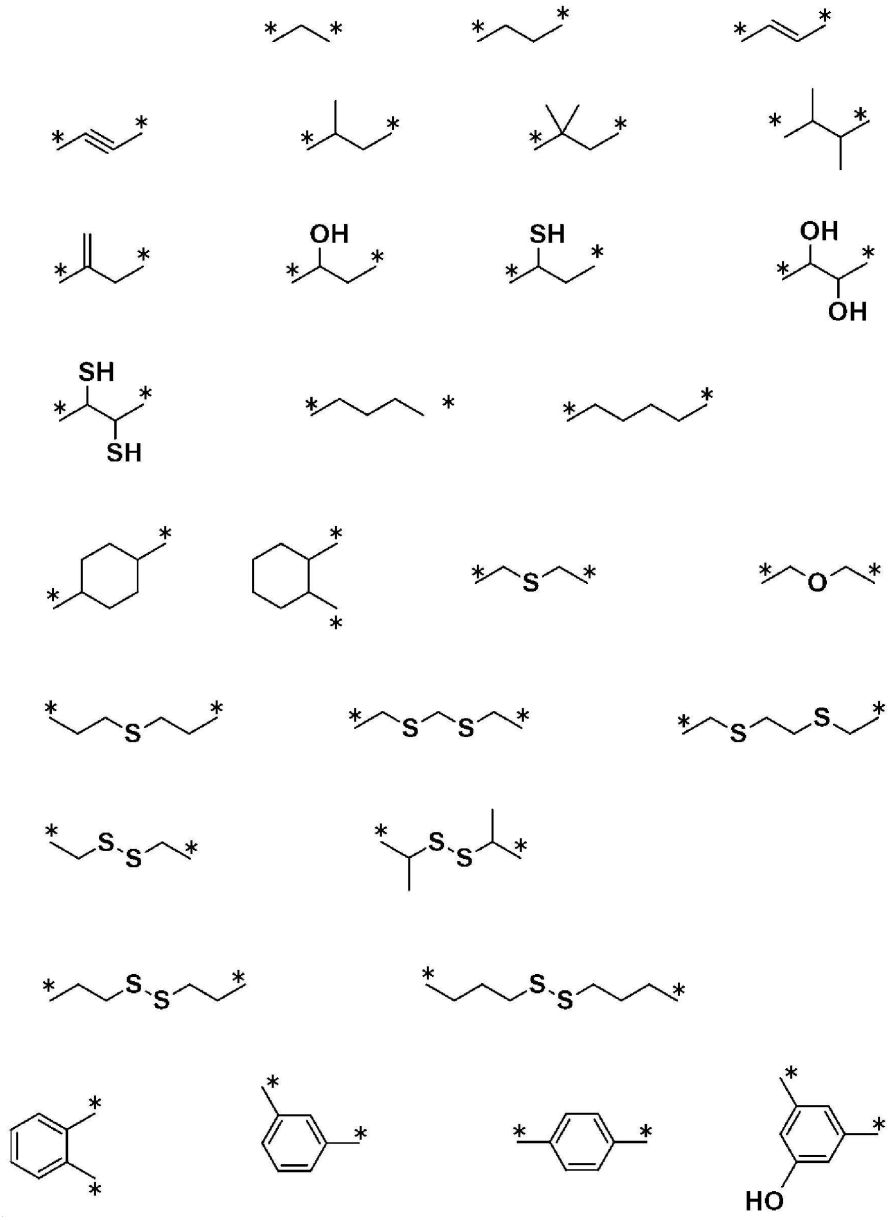


[0148]

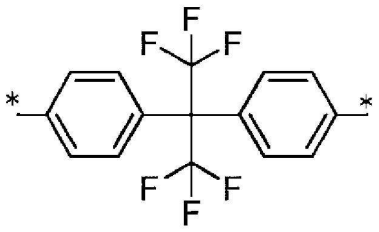
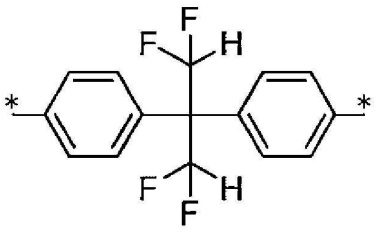
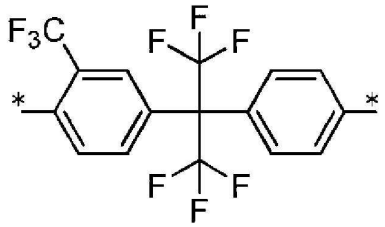
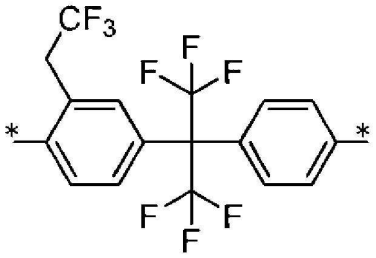
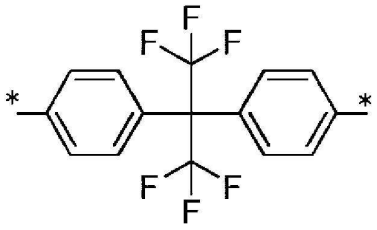
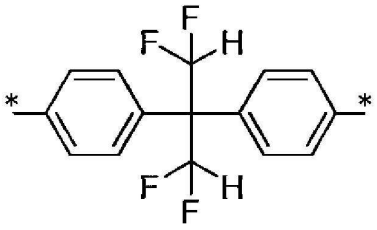
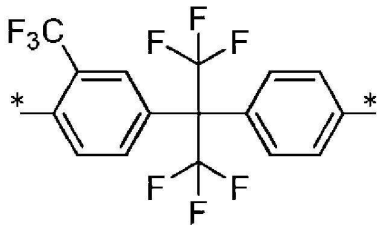
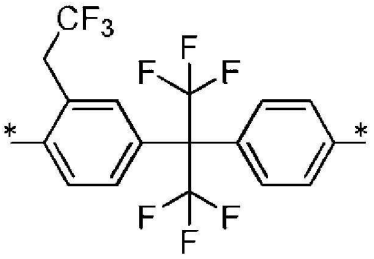
[0149] 상기 구조 중, *는 결합손을 나타낸다.

[0150] 식(2-2) 중의 Q_1로는, 예를 들어, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0151] [화학식 22]



[0152]

[0153]

[0154] 상기 구조 중, *는 결합손을 나타낸다.

[0155] 플루오렌구조를 포함하는 중합체는, 추가로, 말단에, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환을 갖고 있을 수도 있다. 해당 지방족환은, 치환기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0156] 플루오렌구조를 포함하는 중합체는, 예를 들어, 선상의 중합체이다. 선상 또한 플루오렌구조를 포함하는 중합체에 있어서는, 해당 지방족환을, 양말단에 갖는 것이 바람직하다.

[0157] 치환기로 치환되어 있을 수도 있고 또한 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환에 있어서의 치환기로는, 예를 들어, 하이드록시기, 카르복시기, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 1~6의 아실기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 탄소원자수 2~6의 알킬옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0158] 지방족환의 원환수로는, 예를 들어, 3원환~10원환을 들 수 있다.

[0159] 지방족환은, 단환일 수도 있고, 다환일 수도 있다.

[0160] 지방족환은, 포화 지방족환일 수도 있고, 불포화 지방족환일 수도 있다.

[0161] 치환기로 치환되어 있을 수도 있고 또한 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환의 총 탄소원자수로는, 예를 들어, 6~15를 들 수 있다.

[0162] 플루오렌구조를 포함하는 중합체가 갖는, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환을 1가의 유기기로서 나타내면, 예를 들어, 하기 식(Z)로 표시된다.

[0163] [화학식 23]

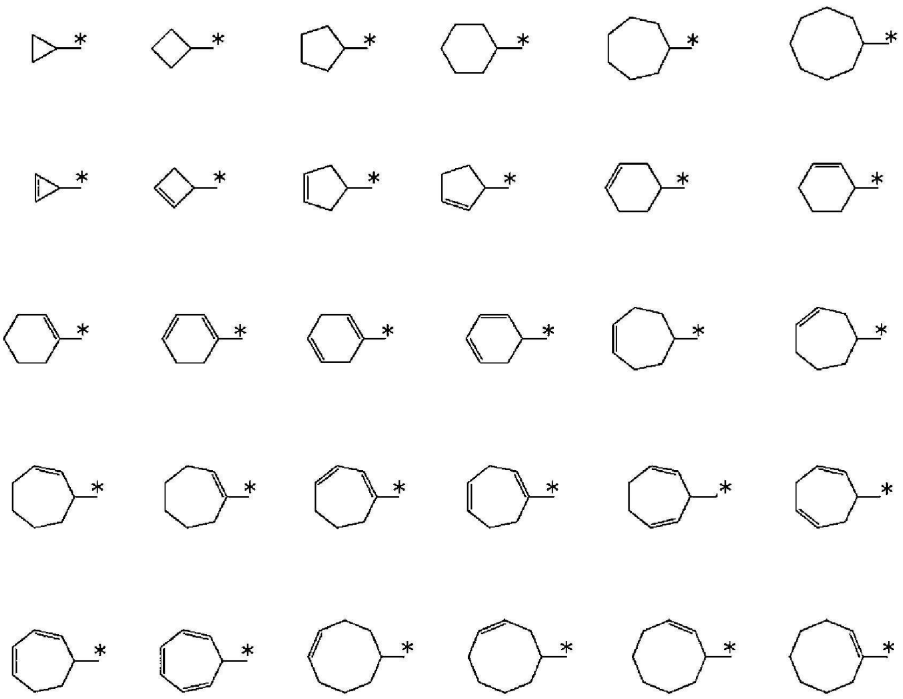
[0164] 

(Z)

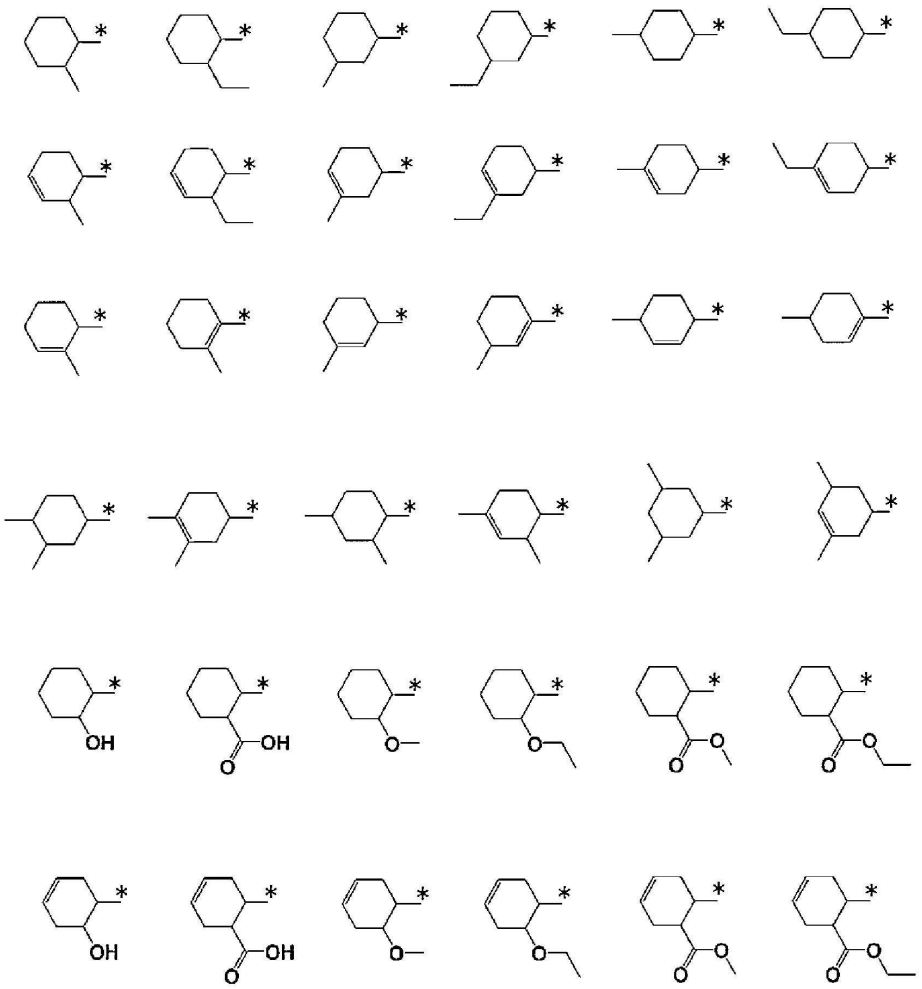
[0165] (식(Z) 중, Z는, 치환기로 치환되어 있을 수도 있고 또한 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환의 상기 지방족환으로부터 수소원자를 1개 제거한 1가의 유기기를 나타낸다. *는, 결합손을 나타낸다.)

[0166] 식(Z) 중의 Z로는, 예를 들어, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0167] [화학식 24]

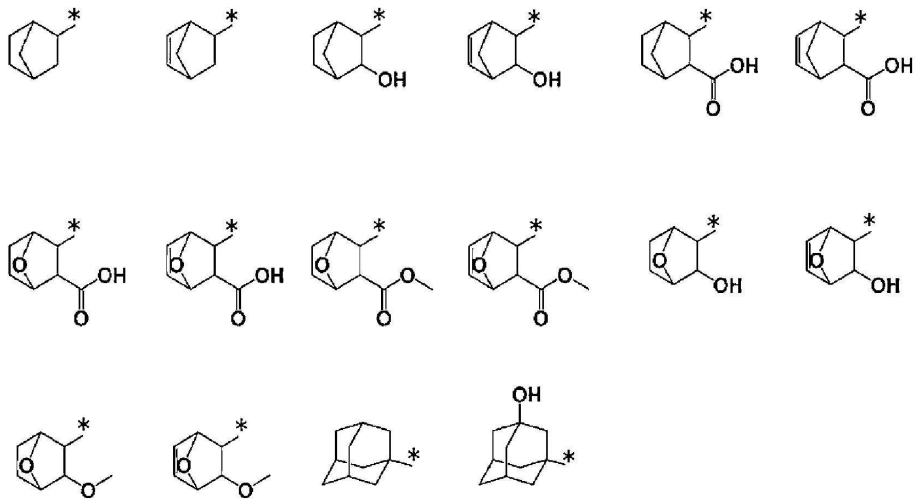
[0168] 

[0169] [화학식 25]



[0170]

[0171] [화학식 26]



[0172]

[0173] 구조 중, *는, 결합손을 나타낸다.

[0174] 플루오렌구조를 포함하는 중합체의 분자량으로는, 특별히 제한되지 않으나, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 약칭하는 경우가 있다)에 의한 중량평균 분자량이, 1,500~100,000인 것이 바람직하고, 2,000~50,000인 것이 보다 바람직하다.

[0175] <<플루오렌구조를 포함하는 중합체의 제조방법>>

[0176] 플루오렌구조를 포함하는 중합체는, 예를 들어, 플루오렌구조를 포함하는 모노머를 이용하여 제조할 수 있다.

[0177] 플루오렌구조를 포함하는 중합체의 제조방법으로는, 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 하기 (i)~(vi)의 방법을 들 수 있다.

[0178] (i): 하기 식(A1-1)로 표시되는 디하이드록시 화합물과, 에폭시기를 2개 갖는 디에폭시 화합물을 반응시키는 방법

[0179] (ii): 하기 식(A1-1)로 표시되는 디하이드록시 화합물과, 에폭시기를 2개 갖는 디에폭시 화합물과, 카르복시기를 1개 갖는 모노카르복시 화합물을 반응시키는 방법.

[0180] (iii): 하기 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 카르복시기를 2개 갖는 디카르복시 화합물을 반응시키는 방법

[0181] (iv): 하기 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 카르복시기를 2개 갖는 디카르복시 화합물과, 카르복시기를 1개 갖는 모노카르복시 화합물을 반응시키는 방법.

[0182] (v): 하기 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 에폭시기와 반응가능한 하이드록시기를 2개 갖는 디하이드록시 화합물을 반응시키는 방법

[0183] (vi): 하기 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물과, 에폭시기와 반응가능한 하이드록시기를 2개 갖는 디하이드록시 화합물과, 카르복시기를 1개 갖는 모노카르복시 화합물을 반응시키는 방법.

[0184] 한편, (i) 및 (ii)에 있어서는, 식(A1-1)로 표시되는 디하이드록시 화합물 이외의, 하이드록시기를 2개 갖는 디하이드록시 화합물이 병용될 수도 있다.

[0185] 또한, (i) 및 (ii)에 있어서는, 카르복시기를 2개 갖는 디카르복시 화합물이 병용될 수도 있다.

[0186] (iii) 및 (iv)에 있어서는, 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물 이외의, 에폭시기를 2개 갖는 디에폭시 화합물이 병용될 수도 있다.

[0187] 또한, (iii) 및 (iv)에 있어서는, 하이드록시기를 2개 갖는 디하이드록시 화합물이 병용될 수도 있다.

[0188] (v) 및 (vi)에 있어서는, 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물 이외의, 에폭시기를 2개 갖는 디에폭시 화합물이 병용될 수도 있다.

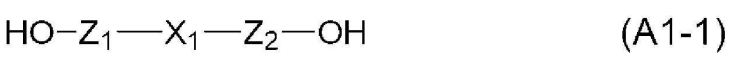
[0189] 또한, (v) 및 (vi)에 있어서는, 카르복시기를 2개 갖는 디카르복시 화합물이 병용될 수도 있다.

[0190] 모노카르복시 화합물을 이용함으로써, 모노카르복시 화합물로부터 카르복시기를 제거한 잔기를 중합체의 말단에 도입할 수 있다.

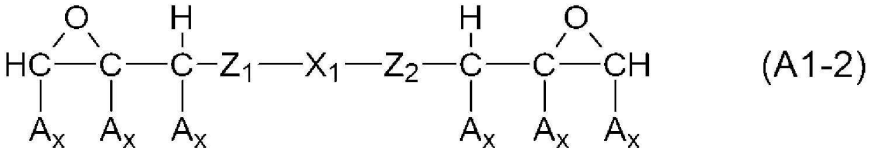
[0191] 중합체를 제조할 때에 반응하는 하이드록시기는, 페놀성 하이드록시기인 것이 바람직하다. 페놀성 하이드록시기란, 방향족 탄화수소환에 직결한 하이드록시기를 의미한다. 방향족 탄화수소환으로는, 예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 등을 들 수 있다.

[0192] 중합반응에는 반응을 촉진시키기 위해 촉매가 이용될 수도 있다. 촉매란, 예를 들어, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드와 같은 제4급 포스포늄염, 벤질트리에틸암모늄클로라이드와 같은 제4급 암모늄염이다. 촉매의 사용량으로는, 반응에 사용하는 중합체의 원료의 전체질량에 대하여 0.1~10질량%의 범위로부터 적량을 선택하여 이용할 수 있다. 중합반응시키는 온도 및 시간은, 예를 들어, 80~160℃, 2~50시간의 범위로부터, 최적의 조건을 선택할 수 있다.

[0193] [화학식 27]



(A1-1)



(A1-2)

[0194]

[0195] (식(A1-1) 중, X_1, Z_1, 및 Z_2는, 각각, 식(1) 중의 X_1, Z_1, 및 Z_2와 동의이다.

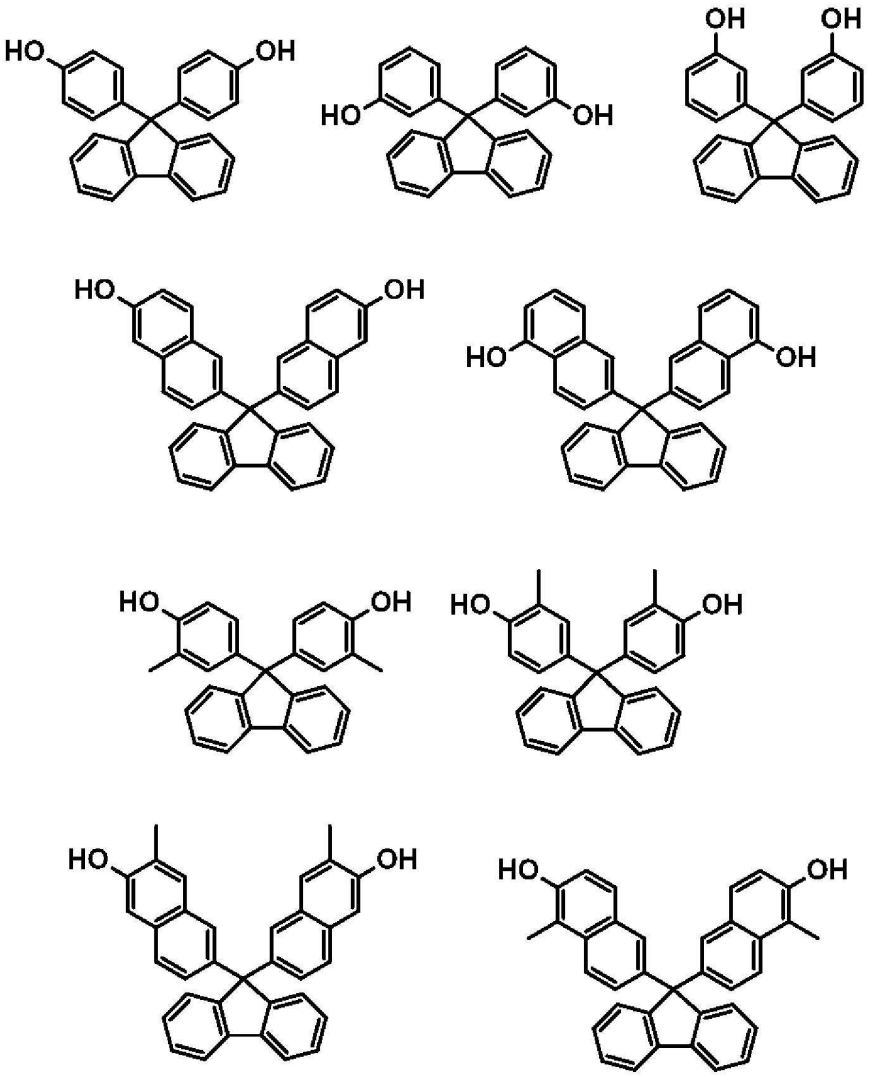
[0196] 식(A1-2) 중, X_1, Z_1, 및 Z_2는, 각각, 식(1) 중의 X_1, Z_1, 및 Z_2와 동의이다. A_X는, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)

[0197] 식(A1-1)에 있어서, X_1은, 식(1-A) 또는 (1-B)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0198] 식(A1-1)에 있어서, Z_1, 및 Z_2는, 단결합인 것이 바람직하다.

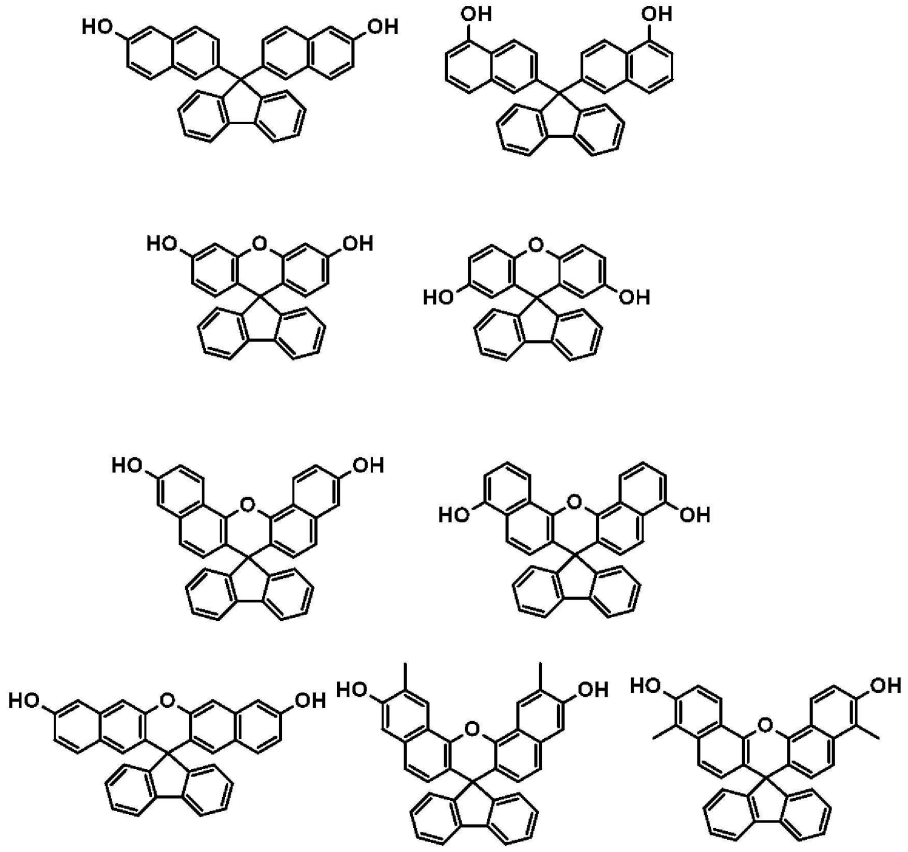
[0199] 식(A1-1)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0200] [화학식 28]



[0201]

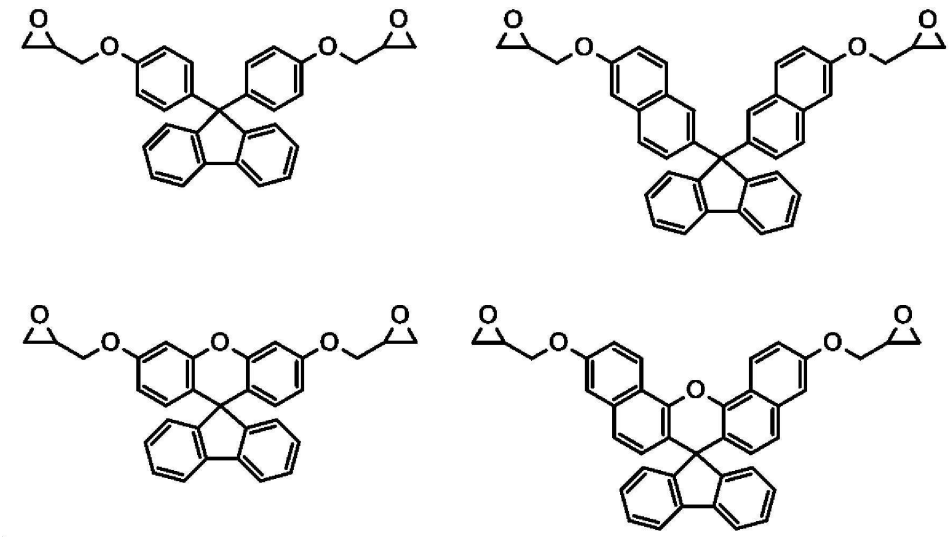
[0202] [화학식 29]



[0203]

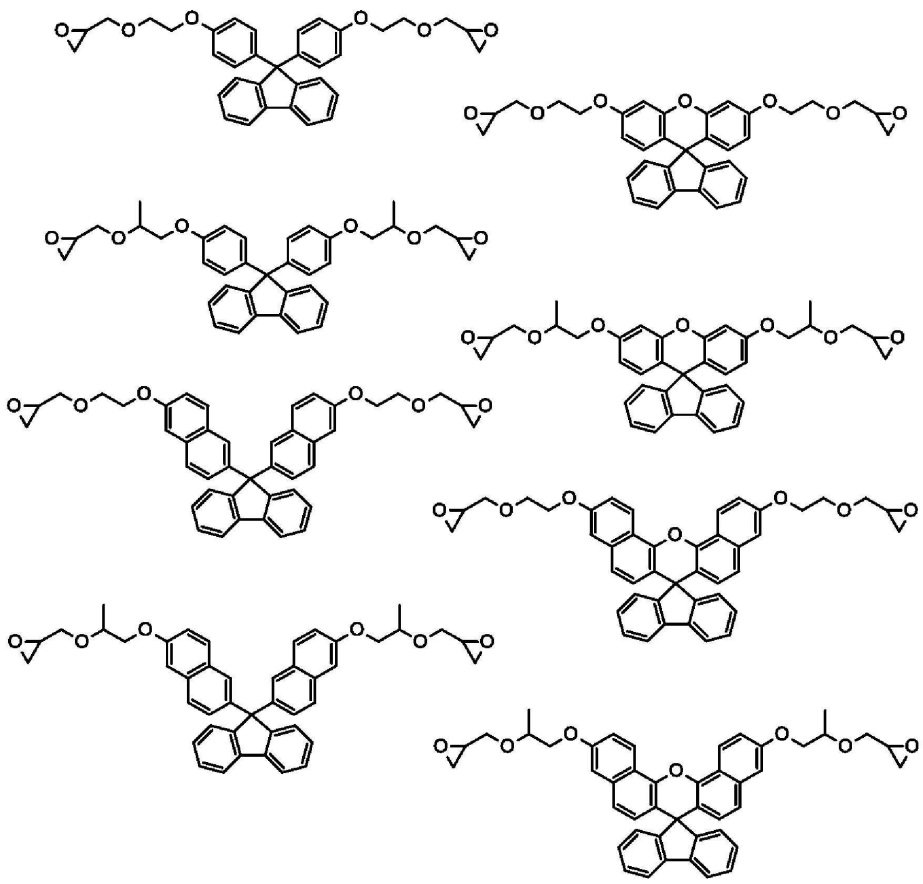
[0204] 식(A1-2)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0205] [화학식 30]



[0206]

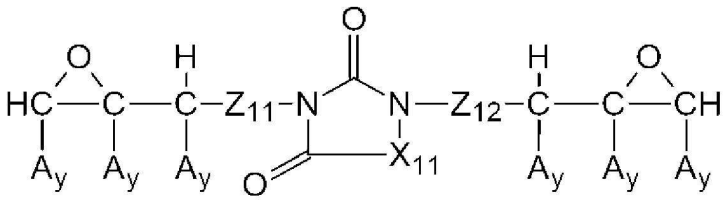
[0207] [화학식 31]



[0208]

[0209] 디에폭시 화합물로는, 예를 들어, 하기 식(B1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0210] [화학식 32]



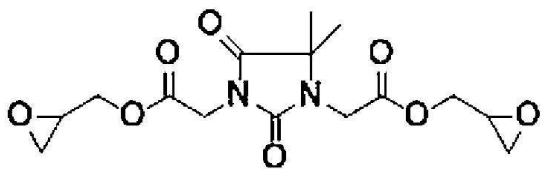
(B1)

[0211]

[0212] (식(B1) 중, X_{11}, Z_{11}, 및 Z_{12}는, 각각, 식(2-1) 중의 X_{11}, Z_{11}, 및 Z_{12}와 동의이다. A_y는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.)

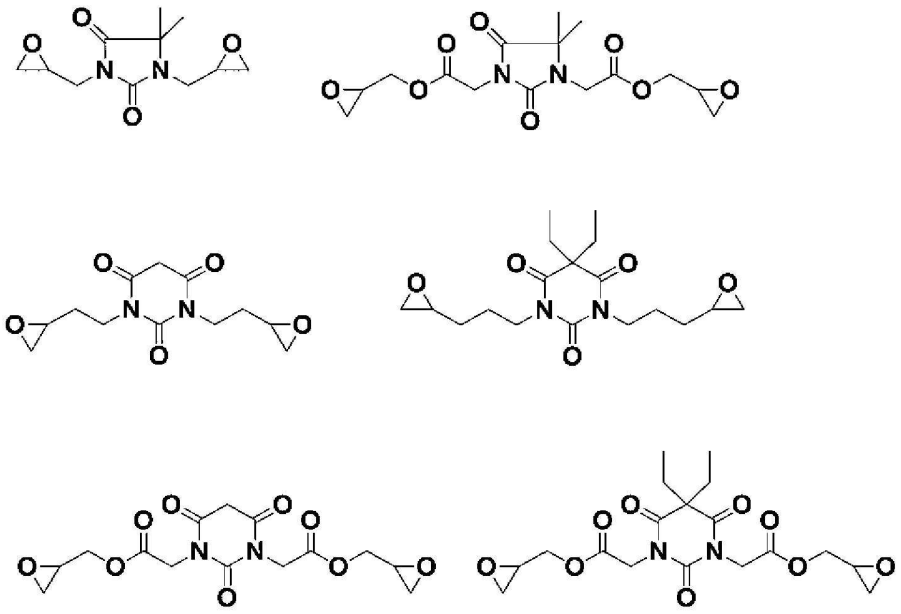
[0213] 식(B1)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0214] [화학식 33]



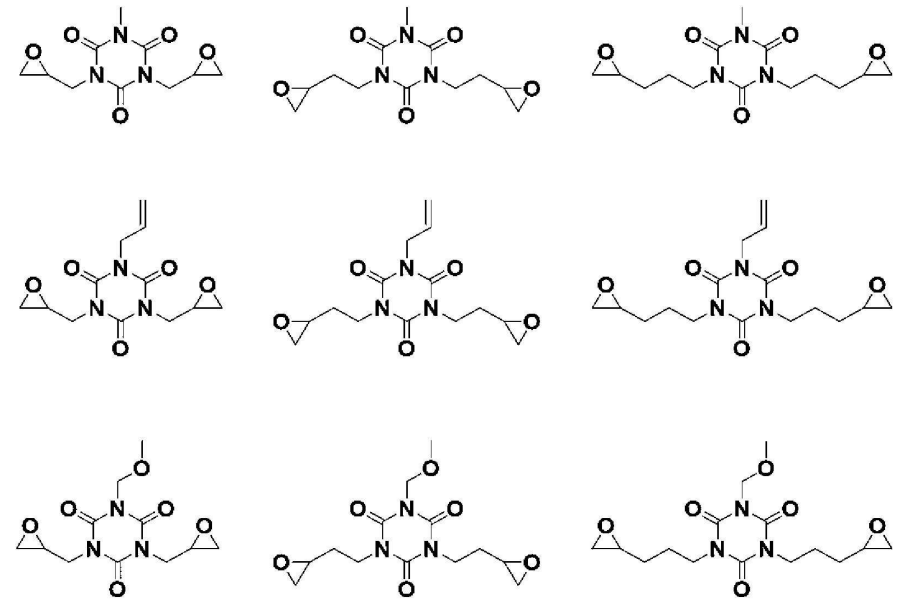
[0215]

[0216] [화학식 34]



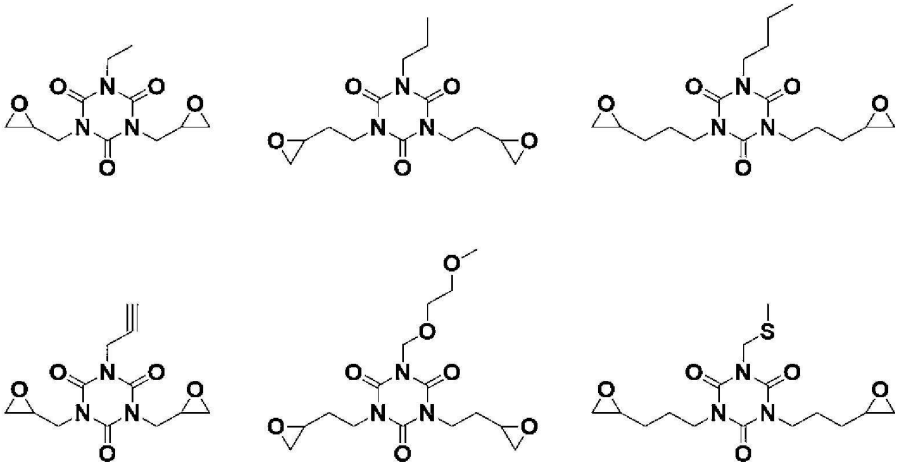
[0217]

[0218] [화학식 35]



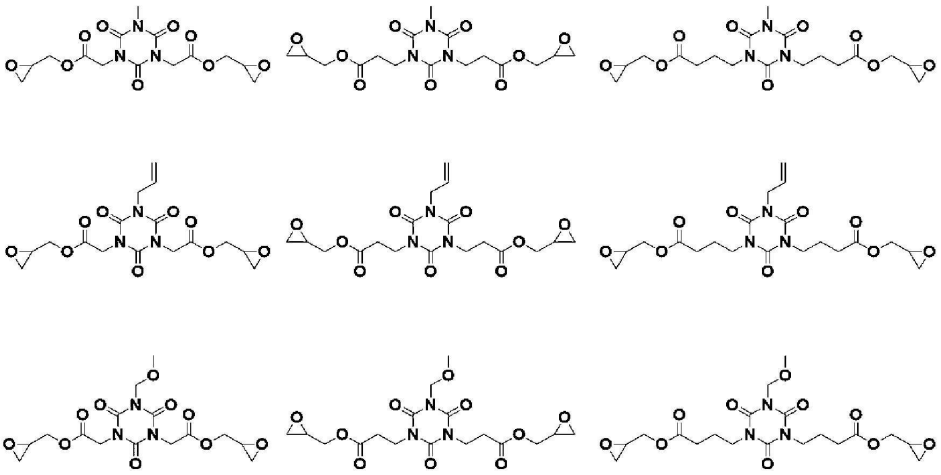
[0219]

[0220] [화학식 36]



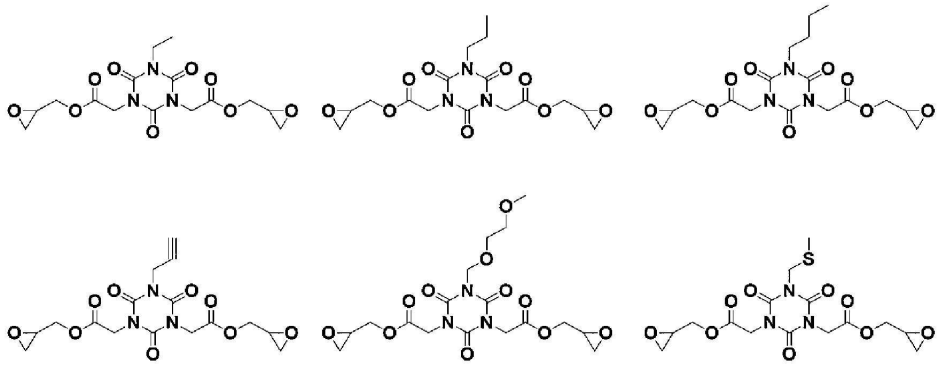
[0221]

[0222] [화학식 37]



[0223]

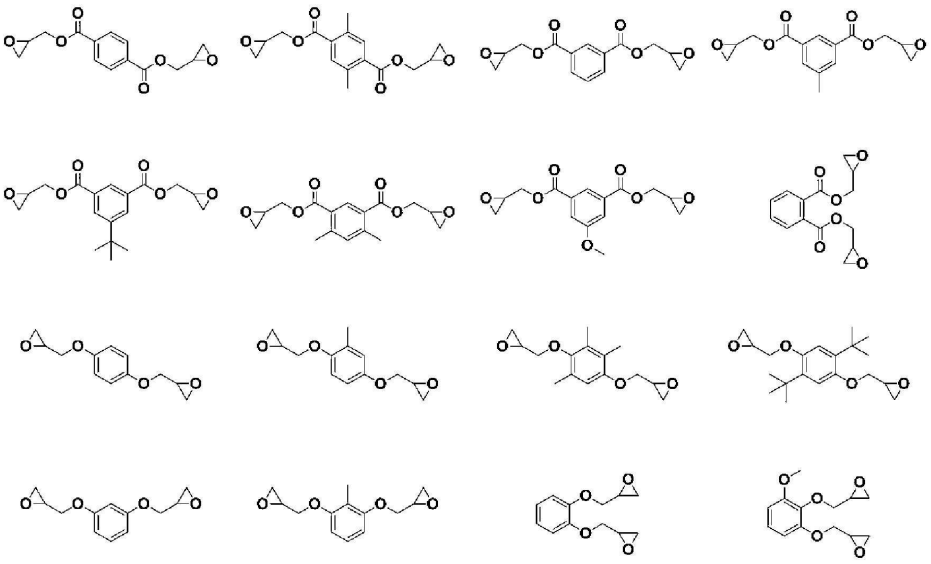
[0224] [화학식 38]



[0225]

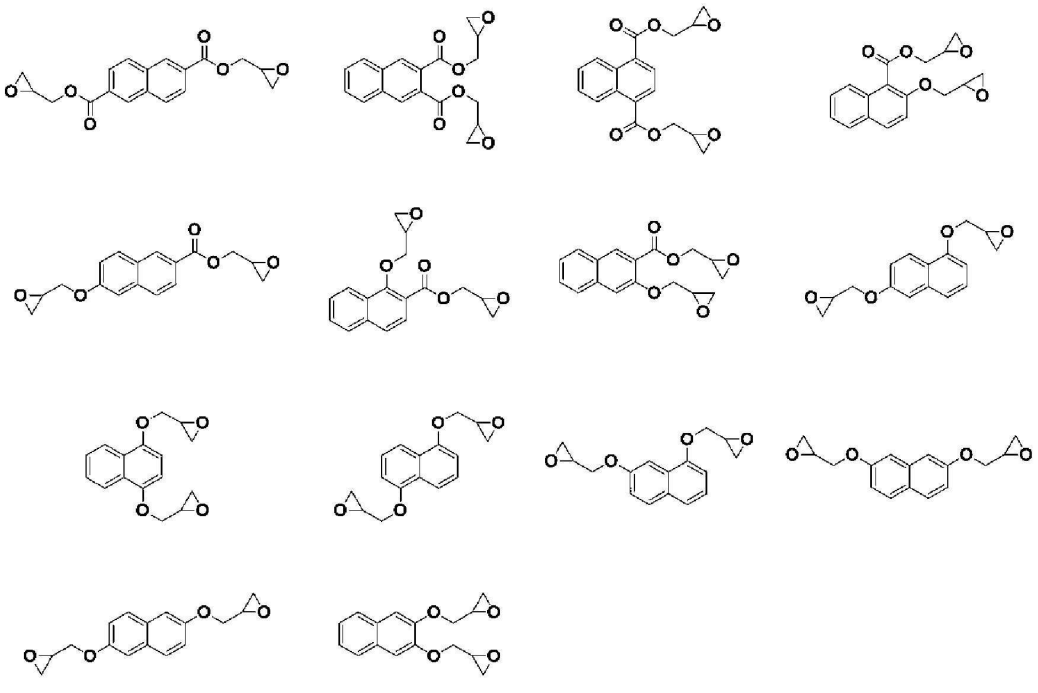
[0226] 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물 이외의, 에폭시기를 2개 갖는 디에폭시 화합물로는, 예를 들어, 이하의 디에폭시 화합물을 들 수 있다.

[0227] [화학식 39]



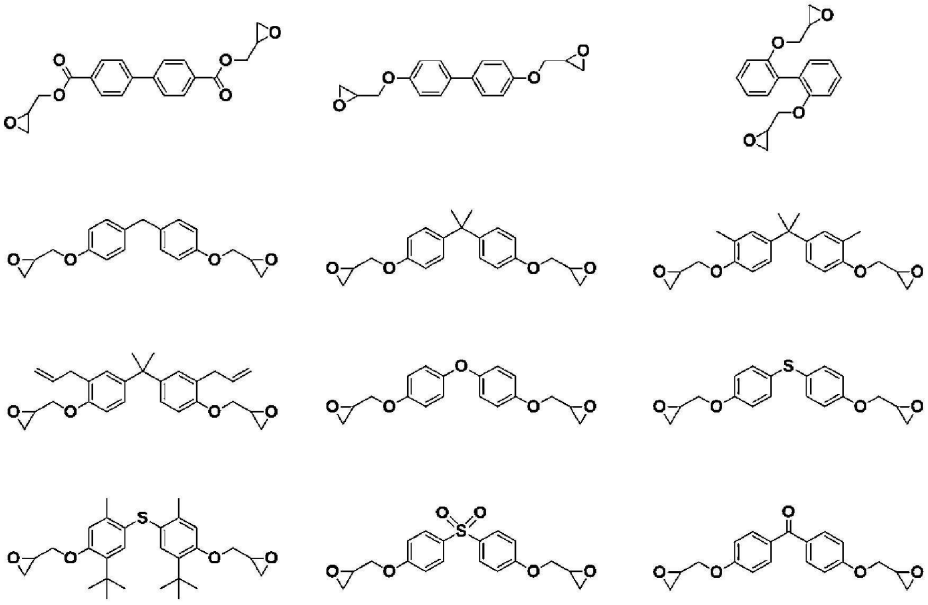
[0228]

[0229] [화학식 40]



[0230]

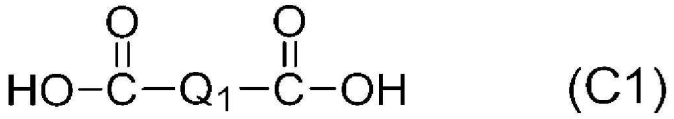
[0231] [화학식 41]



[0232]

[0233] 카르복시기를 2개 갖는 디카르복시 화합물로는, 예를 들어, 하기 식(C1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0234] [화학식 42]

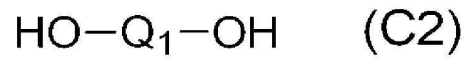


[0235]

[0236] (식(C1) 중, Q_1은, 식(2-2) 중의 Q_1과 동의이다.)

[0237] 에폭시기와 반응가능한 하이드록시기를 2개 갖는 디하이드록시 화합물로는, 예를 들어, 하기 식(C2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0238] [화학식 43]

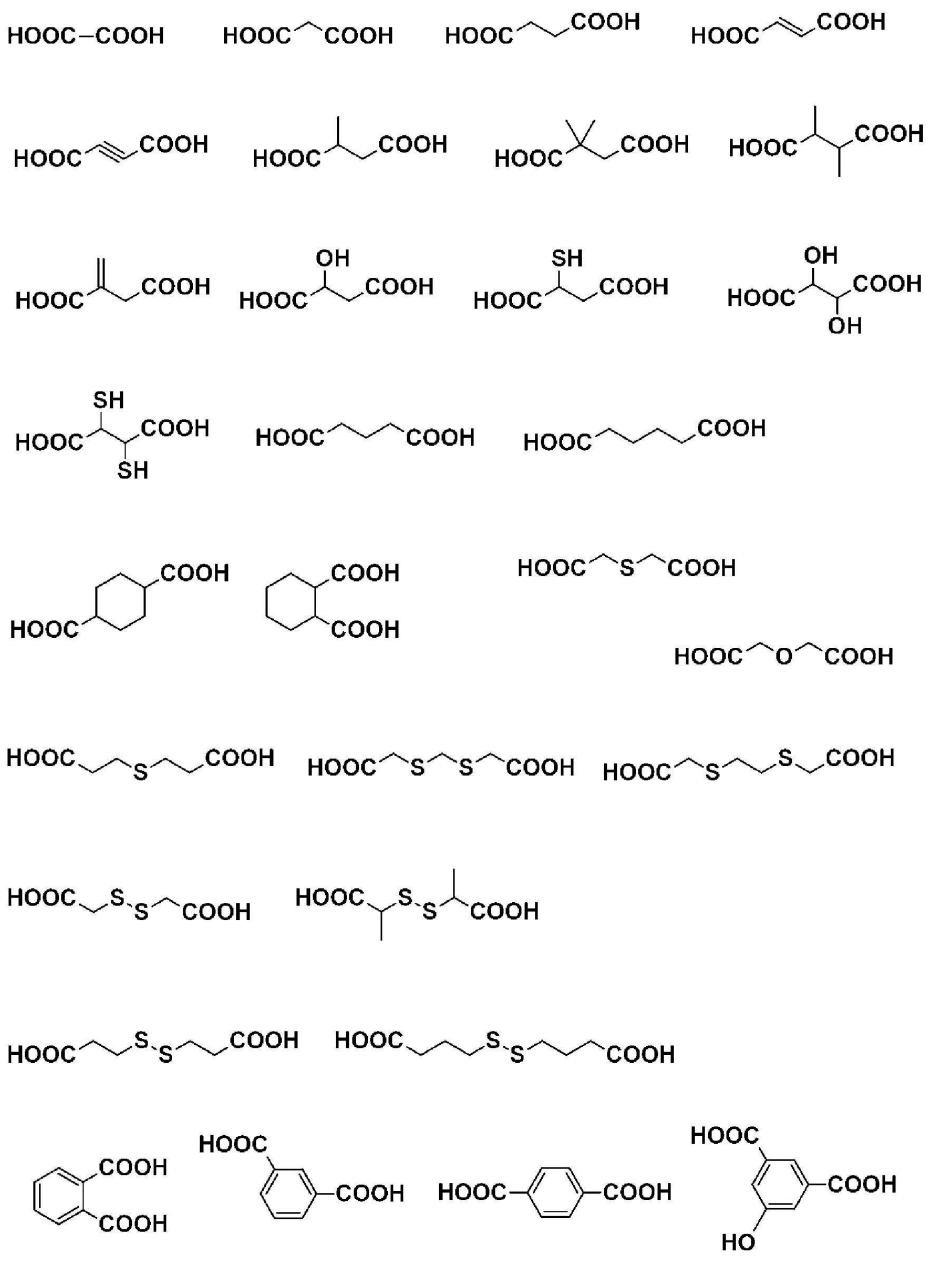


[0239]

[0240] (식(C2) 중, Q_1은, 식(2-2) 중의 Q_1과 동의이다.)

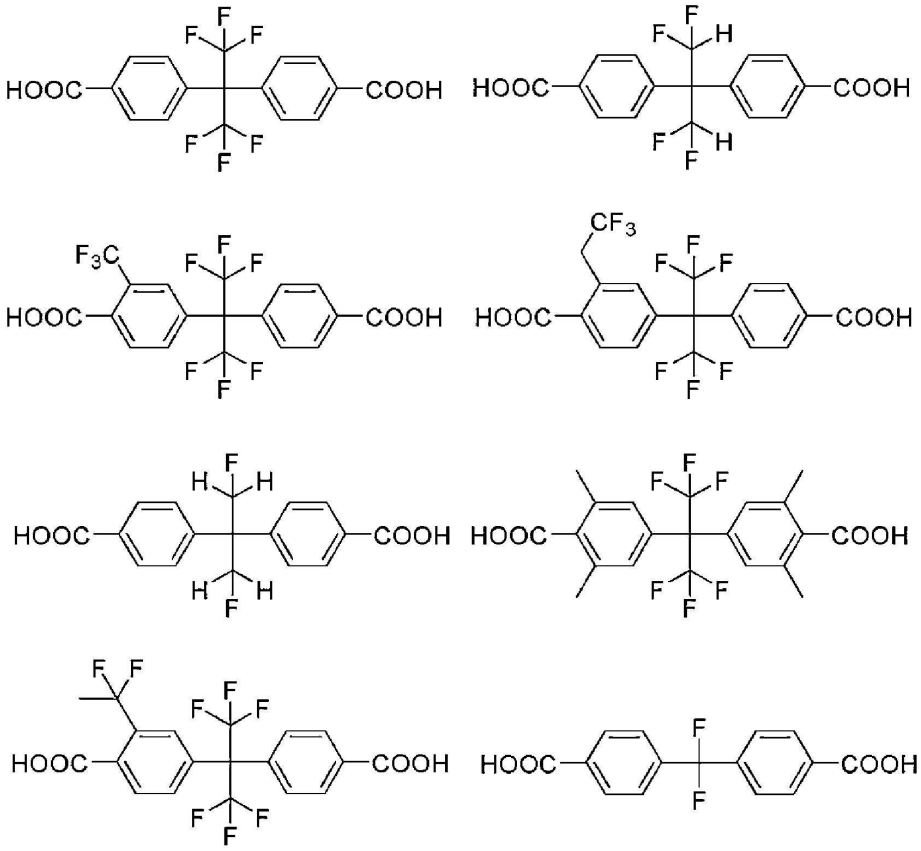
[0241] 식(C1)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0242] [화학식 44]



[0243]

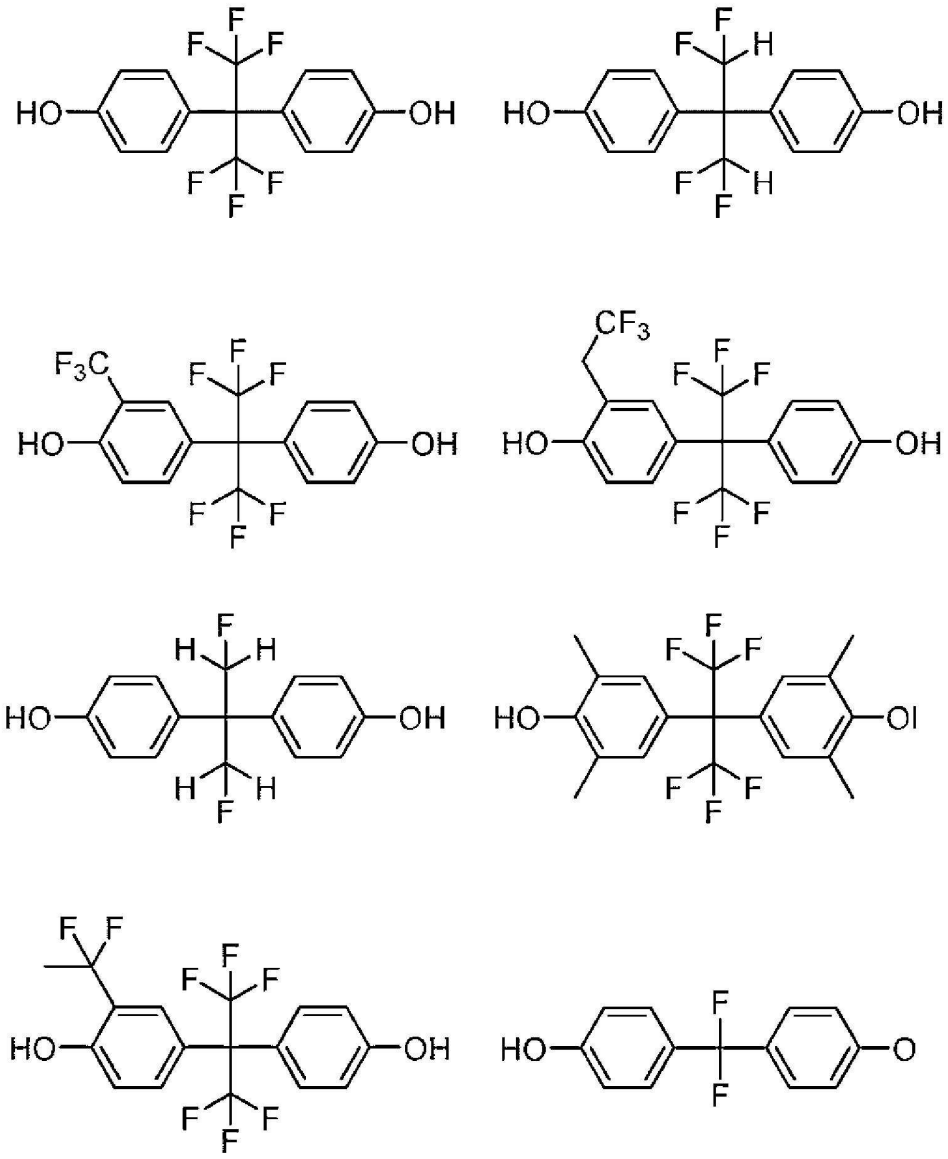
[0244] [화학식 45]



[0245]

[0246] 식(C2)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

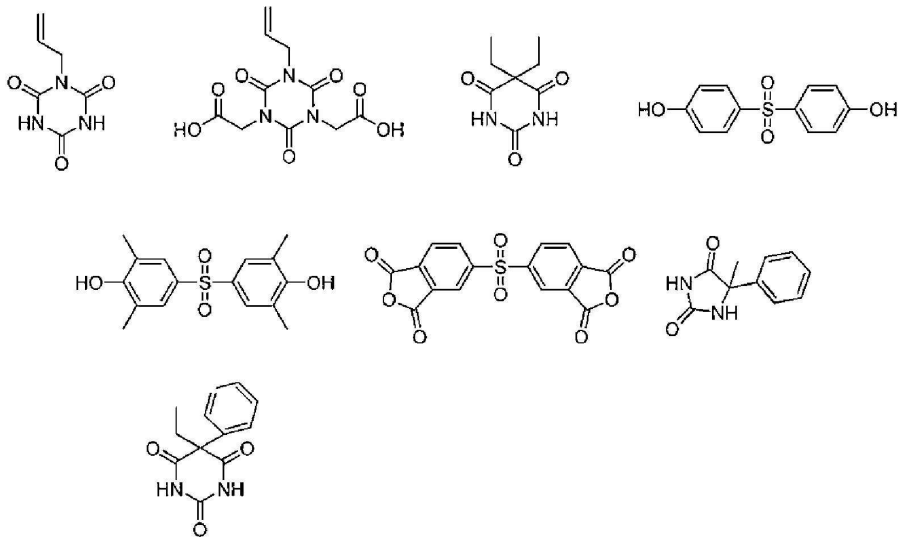
[0247] [화학식 46]



[0248]

[0249] 또한, 플루오렌구조를 포함하는 중합체를 제조하기 위한 모노머로서 하기의 화합물을 사용할 수도 있다.

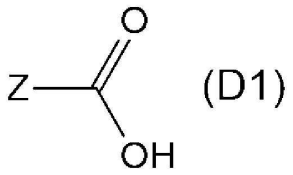
[0250] [화학식 47]



[0251]

[0252] 카르복시기를 1개 갖는 모노카르복시 화합물로는, 예를 들어, 하기 식(D1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0253] [화학식 48]

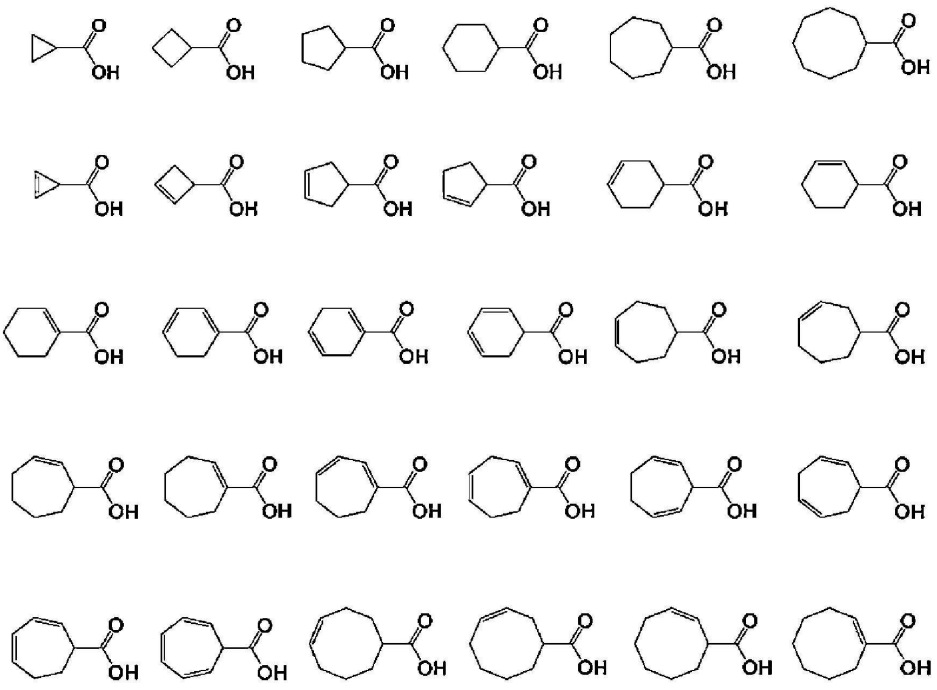


[0254]

[0255] (식(D1) 중, Z는, 식(Z) 중의 Z와 동의이다.)

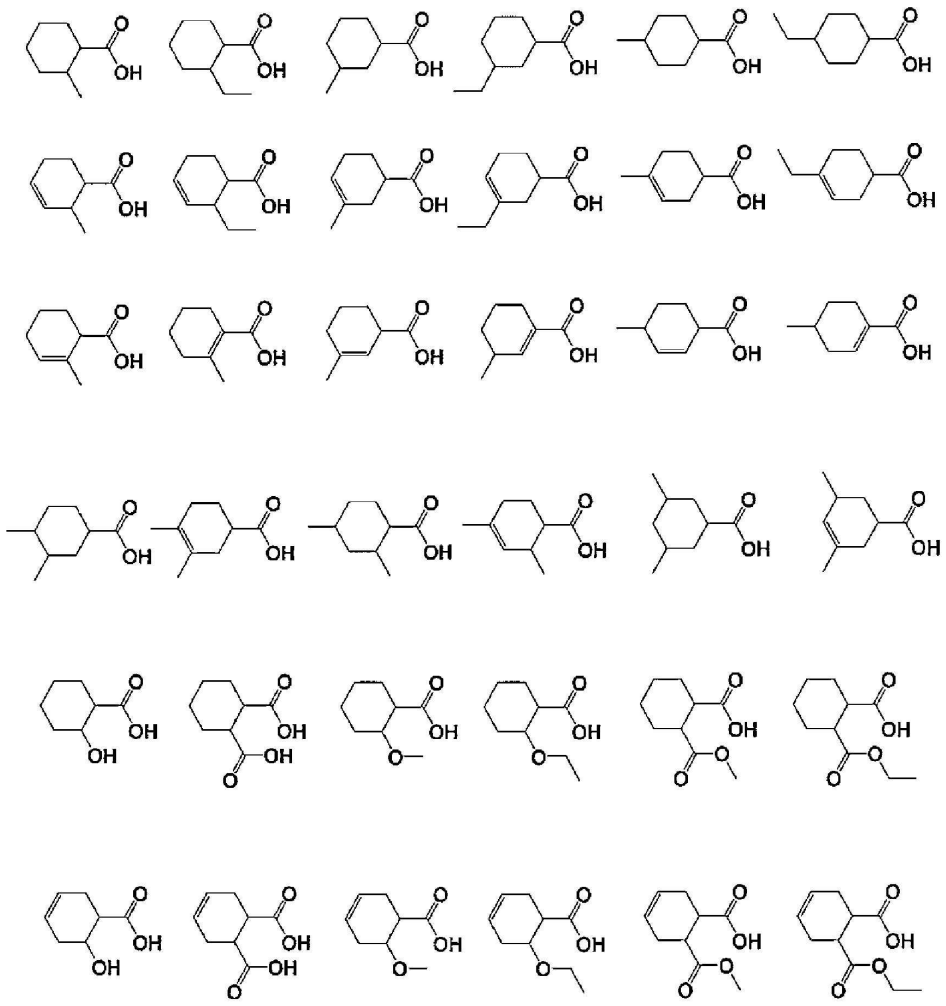
[0256] 식(D1)로 표시되는 화합물로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0257] [화학식 49]



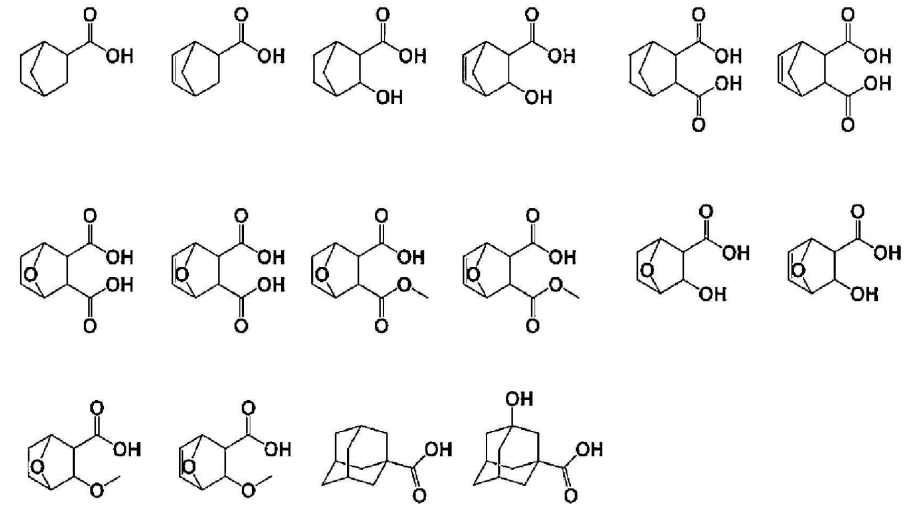
[0258]

[0259] [화학식 50]



[0260]

[0261] [화학식 51]



[0262]

[0263] 플루오렌구조를 포함하는 중합체에 있어서의 플루오렌구조의 비율로는, 특별히 제한되지 않으나, 플루오렌구조를 포함하는 중합체를 제조할 때의 전체모노머에 대하여, 플루오렌구조를 포함하는 모노머의 비율은, 10몰%~90몰%가 바람직하고, 20몰%~80몰%가 보다 바람직하고, 30몰%~70몰%가 특히 바람직하다.

[0264] 여기서, 모노머로는, 예를 들어, 상기 제조방법예(i)~(iv)에 있어서는, 이하의 화합물이 모노머에 상당한다.

[0265] · 식(A1-1)로 표시되는 디하이드록시 화합물

[0266] · 에폭시기를 2개 갖는 디에폭시 화합물

[0267] · 식(A1-2)로 표시되는 디에폭시 화합물

[0268] · 카르복시기를 2개 갖는 디카르복시 화합물

[0269] · 하이드록시기를 2개 갖는 디하이드록시 화합물

[0270] · 카르복시기를 1개 갖는 모노카르복시 화합물

[0271] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 플루오렌구조를 포함하는 중합체의 함유량으로는, 특별히 제한되지 않으나, 막구성성분에 대하여, 30질량%~95질량%가 바람직하고, 50질량%~90질량%가 보다 바람직하고, 60질량%~85질량%가 특히 바람직하다.

[0272] 막구성성분이란, 레지스트막형성용 조성물로부터 휘발분(용제)을 제거한 성분이다.

[0273] <가교제>

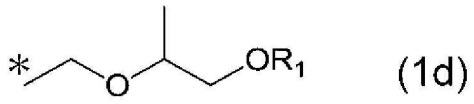
[0274] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 본 발명의 효과를 호적하게 얻는 관점에서, 가교제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0275] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 임의성분으로서 포함되는 가교제는, 예를 들어, 그 자체 단독으로 반응하는 관능기를 갖는다.

[0276] 가교제로는, 예를 들어, 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴(테트라메톡시메틸글리콜우릴)(POWDERLINK〔등록상표〕1174), 1,3,4,6-테트라키스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라키스(하이드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라키스(부톡시메틸)요소 및 1,1,3,3-테트라키스(메톡시메틸)요소 등을 들 수 있다.

[0277] 또한, 가교제는, 국제공개 제2017/187969호 공보에 기재된, 질소원자와 결합하는 하기 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물일 수도 있다.

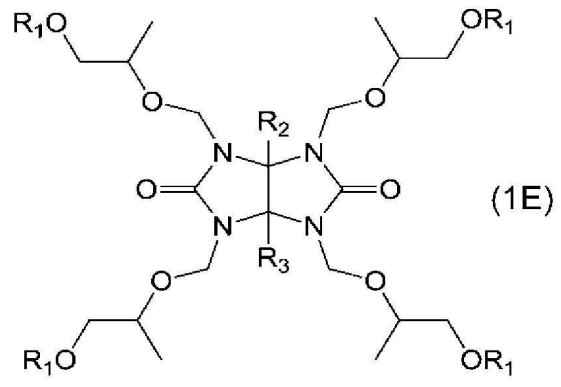
[0278] [화학식 52]

[0279] 

[0280] (식(1d) 중, R_1은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. *는 질소원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0281] 상기 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물은 하기 식(1E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체일 수 있다.

[0282] [화학식 53]

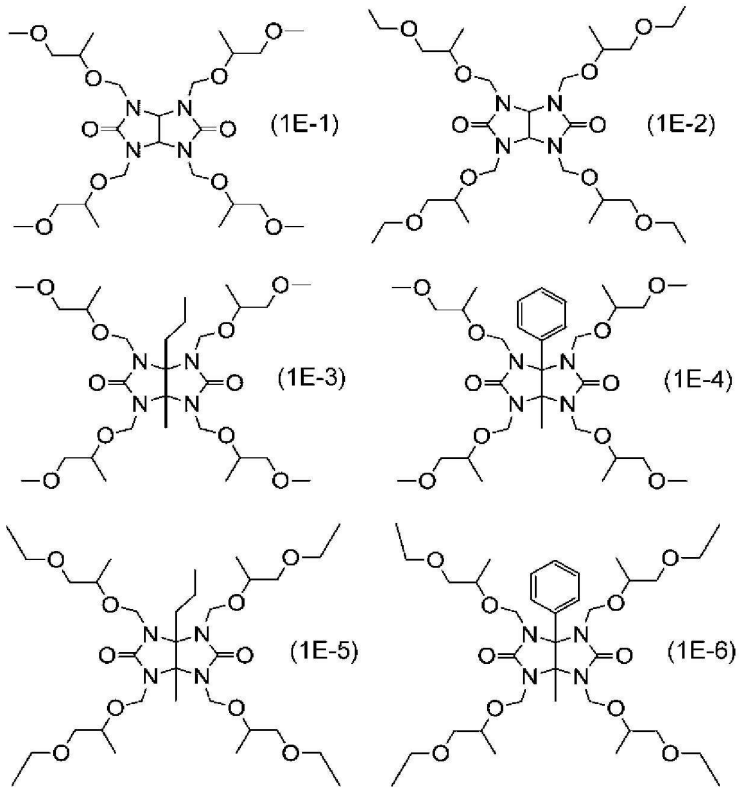
[0283] 

[0284] (식(1E) 중, 4개의 R_1은 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로

수소원자, 탄소원자수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타낸다.)

[0285] 상기 식(1E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체로서, 예를 들어, 하기 식(1E-1)~식(1E-6)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

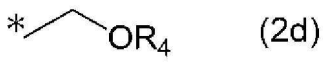
[0286] [화학식 54]



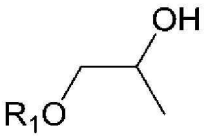
[0287]

[0288] 상기 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물은, 질소원자와 결합하는 하기 식(2d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물과 하기 식(3d)로 표시되는 적어도 1종의 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0289] [화학식 55]



(2d)



(3d)

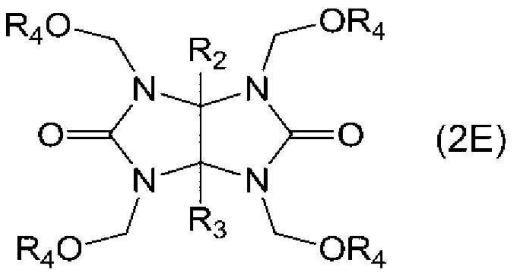
[0290]

[0291] (식(2d) 및 식(3d) 중, R_1은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R_4는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다. *는 질소원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

[0292] 상기 식(1E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체는, 하기 식(2E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체와 상기 식(3d)로 표시되는 적어도 1종의 화합물을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0293] 상기 식(2d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물은, 예를 들어, 하기 식(2E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체이다.

[0294] [화학식 56]



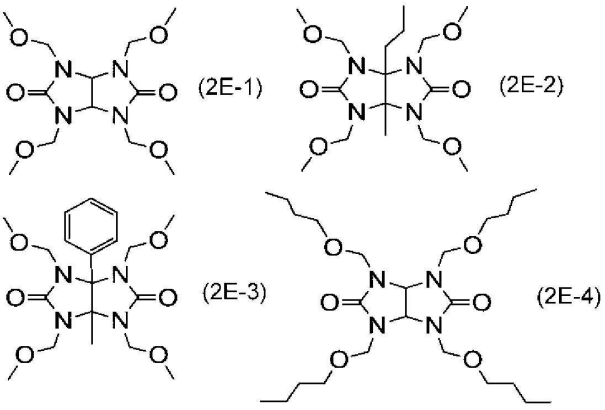
(2E)

[0295]

[0296] (식(2E) 중, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소원자수 1~4의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, R_4는 각각 독립적으로 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타낸다.)

[0297] 상기 식(2E)로 표시되는 글리콜우릴 유도체로서, 예를 들어, 하기 식(2E-1)~식(2E-4)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 나아가 상기 식(3d)로 표시되는 화합물로서, 예를 들어 하기 식(3d-1) 및 식(3d-2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

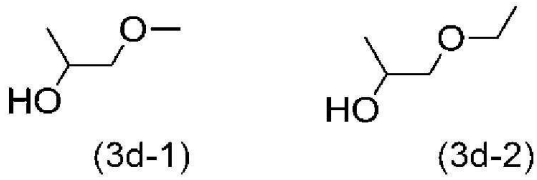
[0298] [화학식 57]



(2E-1) (2E-2) (2E-3) (2E-4)

[0299]

[0300] [화학식 58]



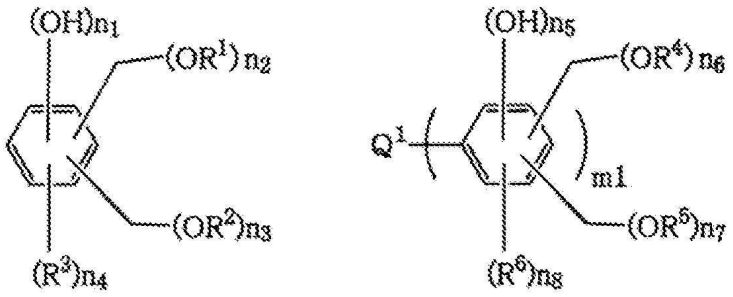
(3d-1) (3d-2)

[0301]

[0302] 상기 질소원자와 결합하는 식(1d)로 표시되는 치환기를 1분자 중에 2~6개 갖는 함질소 화합물에 관련된 내용에 대해서는, WO2017/187969호 공보의 전체개시가 본원에 원용된다.

[0303] 또한, 상기 가교제는, 국제공개 2014/208542호 공보에 기재된, 하기 식(G-1) 또는 식(G-2)로 표시되는 가교성 화합물일 수도 있다.

[0304] [화학식 59]



[0305]

[0306] 식(G-1) 식(G-2)

[0307] (식 중, Q^1은 단결합 또는 m1가의 유기기를 나타내고, R^1 및 R^4는 각각 탄소원자수 2 내지 10의 알킬기, 또는 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기를 갖는 탄소원자수 2 내지 10의 알킬기를 나타내고, R^2 및 R^5는 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R^3 및 R^6은 각각 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기를 나타낸다.

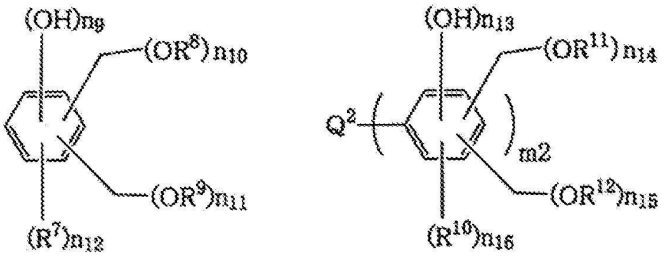
[0308] n1은 1≤n1≤3의 정수, n2는 2≤n2≤5의 정수, n3은 0≤n3≤3의 정수, n4는 0≤n4≤3의 정수, 3≤(n1+n2+n3+n4)≤6의 정수를 나타낸다.

[0309] n5는 1≤n5≤3의 정수, n6은 1≤n6≤4의 정수, n7은 0≤n7≤3의 정수, n8은 0≤n8≤3의 정수, 2≤(n5+n6+n7+n8)≤5의 정수를 나타낸다.

[0310] m1은 2 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0311] 상기 식(G-1) 또는 식(G-2)로 표시되는 가교성 화합물은, 하기 식(G-3) 또는 식(G-4)로 표시되는 화합물과, 하이드록실기함유 에테르 화합물 또는 탄소원자수 2 내지 10의 알코올과의 반응에 의해 얻어지는 것일 수 있다.

[0312] [화학식 60]



[0313]

[0314] 식(G-3) 식(G-4)

[0315] (식 중, Q^2는 단결합 또는 m2가의 유기기를 나타낸다. R^8, R^9, R^{11} 및 R^{12}는 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R^7 및 R^{10}은 각각 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기를 나타낸다.

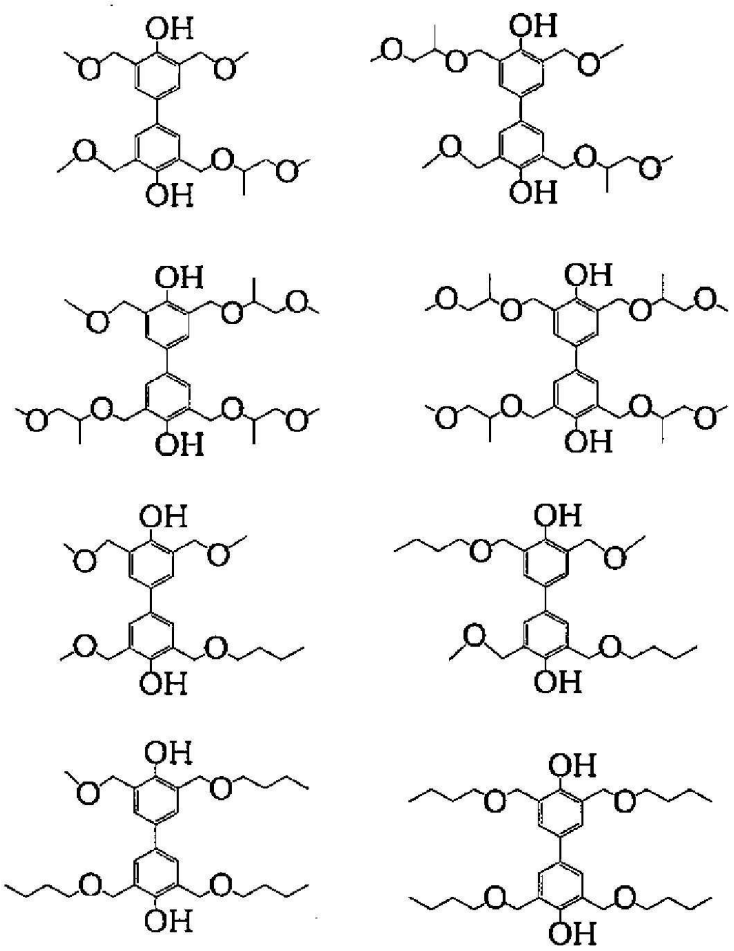
[0316] n9는 1≤n9≤3의 정수, n10은 2≤n10≤5의 정수, n11은 0≤n11≤3의 정수, n12는 0≤n12≤3의 정수, 3≤(n9+n10+n11+n12)≤6의 정수를 나타낸다.

[0317] n13은 1≤n13≤3의 정수, n14는 1≤n14≤4의 정수, n15는 0≤n15≤3의 정수, n16은 0≤n16≤3의 정수, 2≤(n13+n14+n15+n16)≤5의 정수를 나타낸다.

[0318] m2는 2 내지 10의 정수를 나타낸다.)

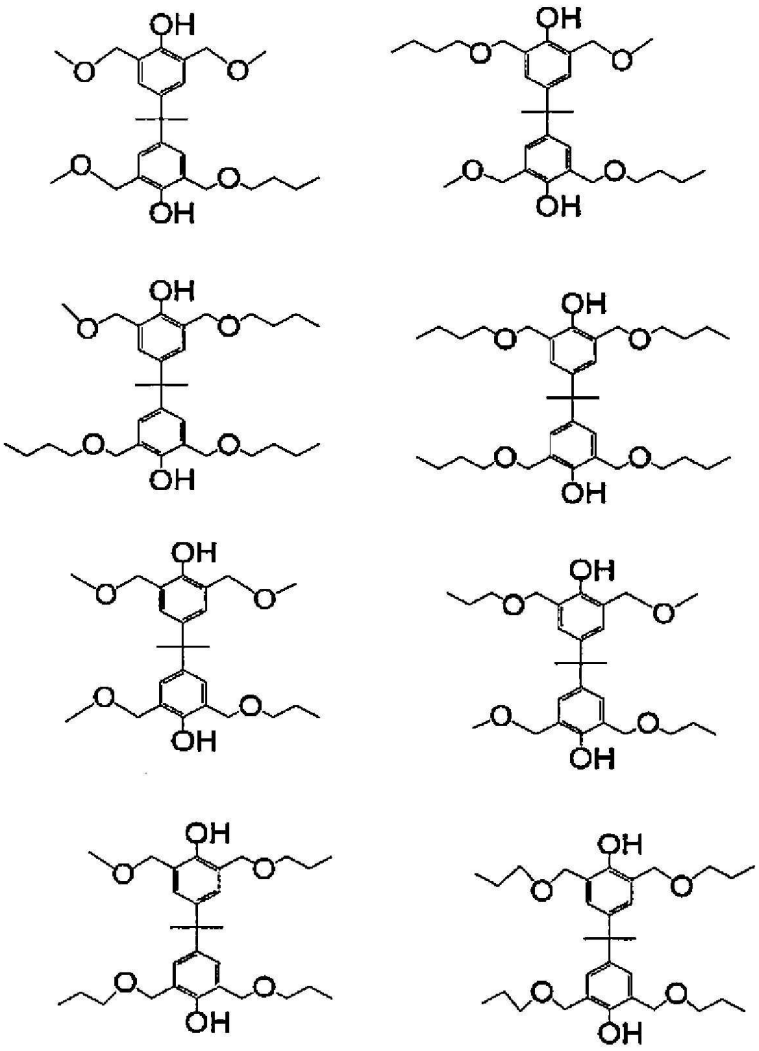
[0319] 상기 식(G-1) 및 식(G-2)로 표시되는 화합물은 예를 들어 이하에 예시할 수 있다.

[0320] [화학식 61]



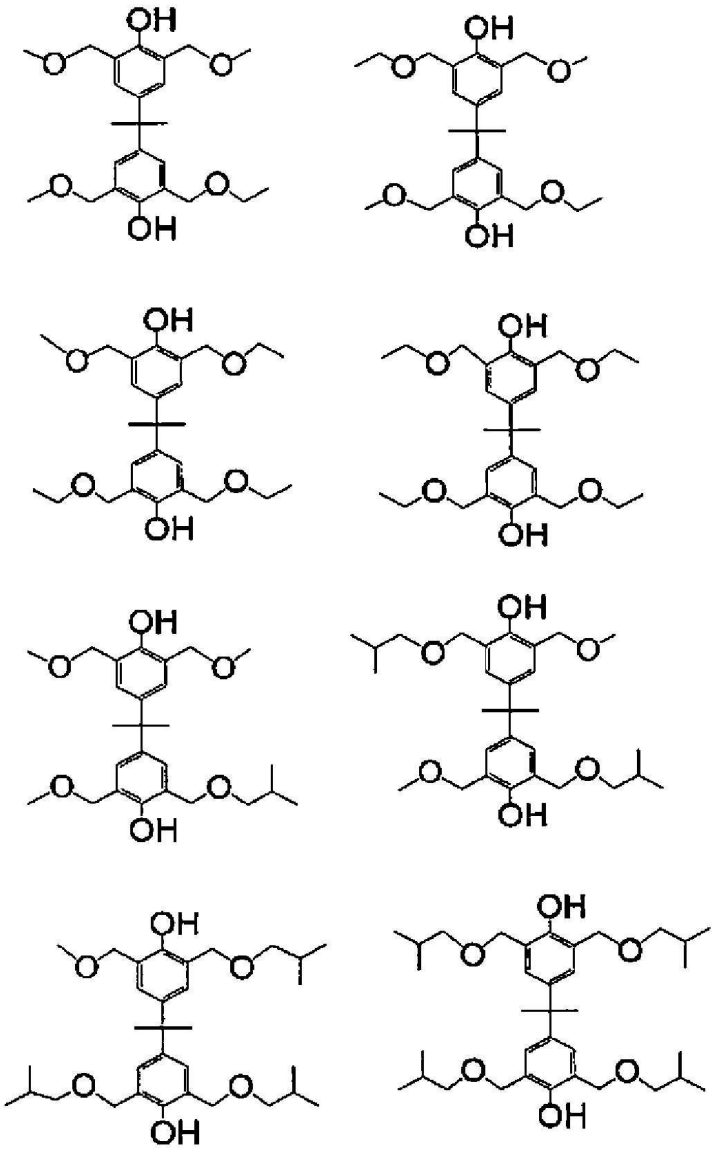
[0321]

[0322] [화학식 62]



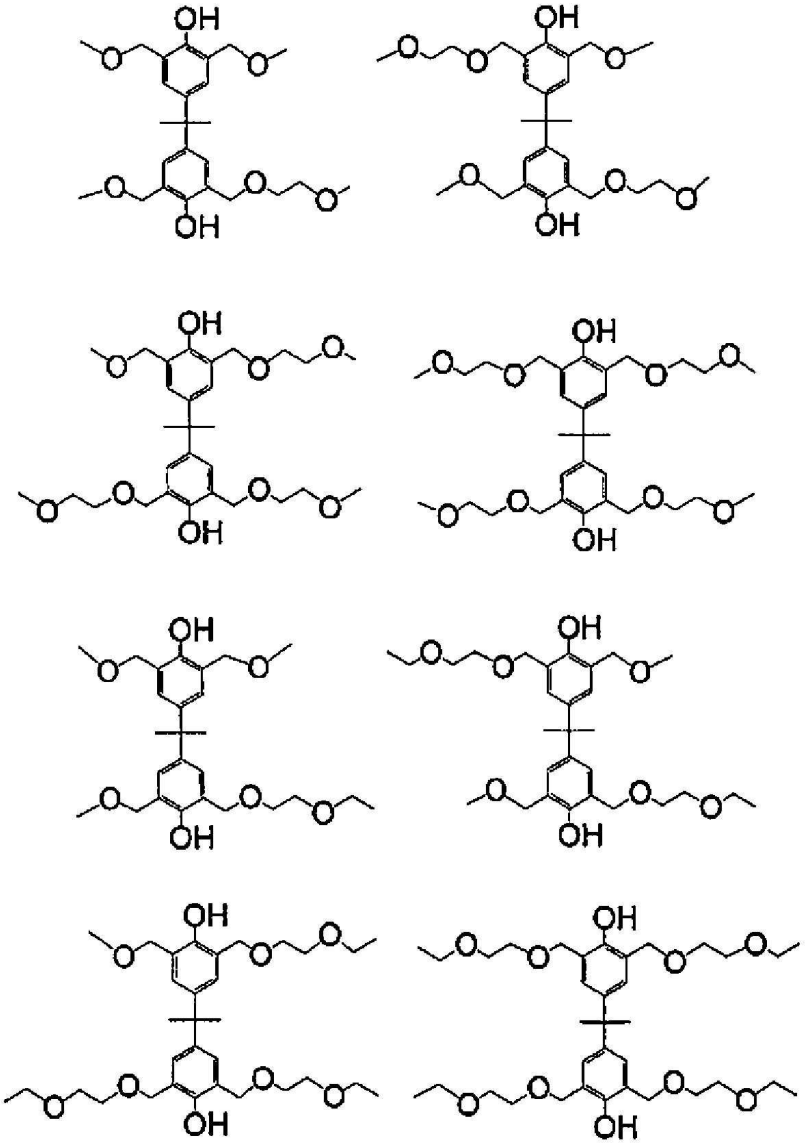
[0323]

[0324] [화학식 63]



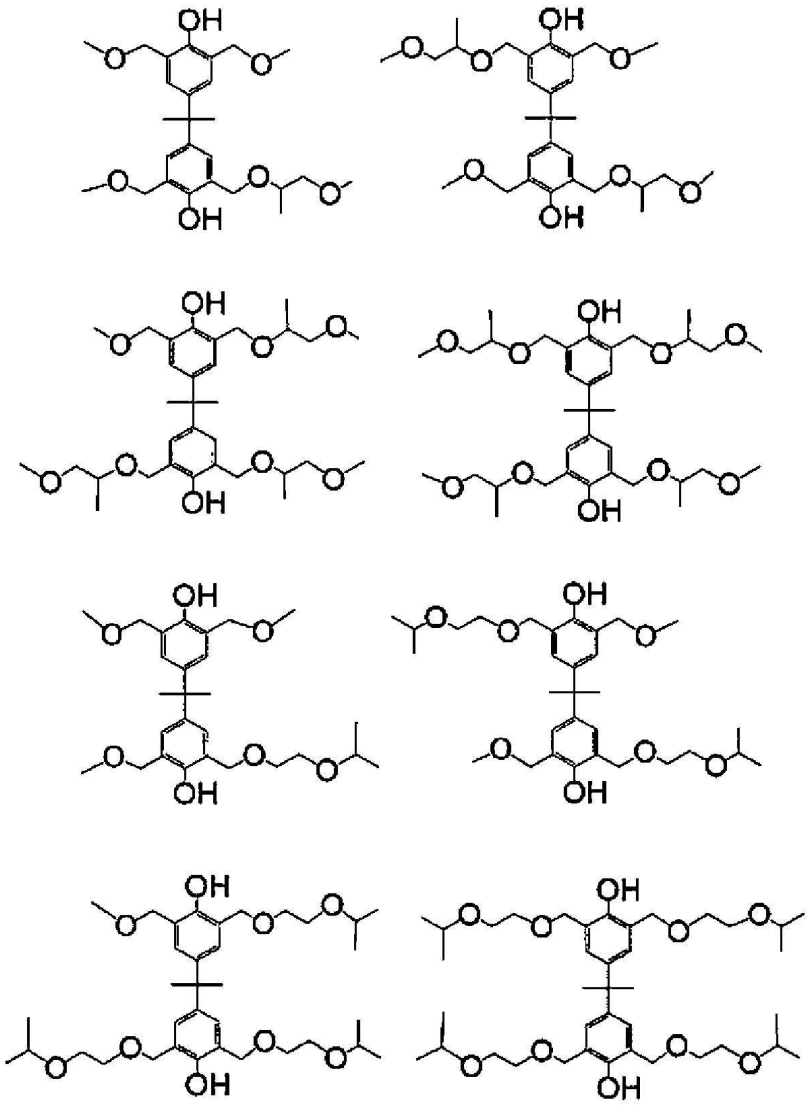
[0325]

[0326] [화학식 64]



[0327]

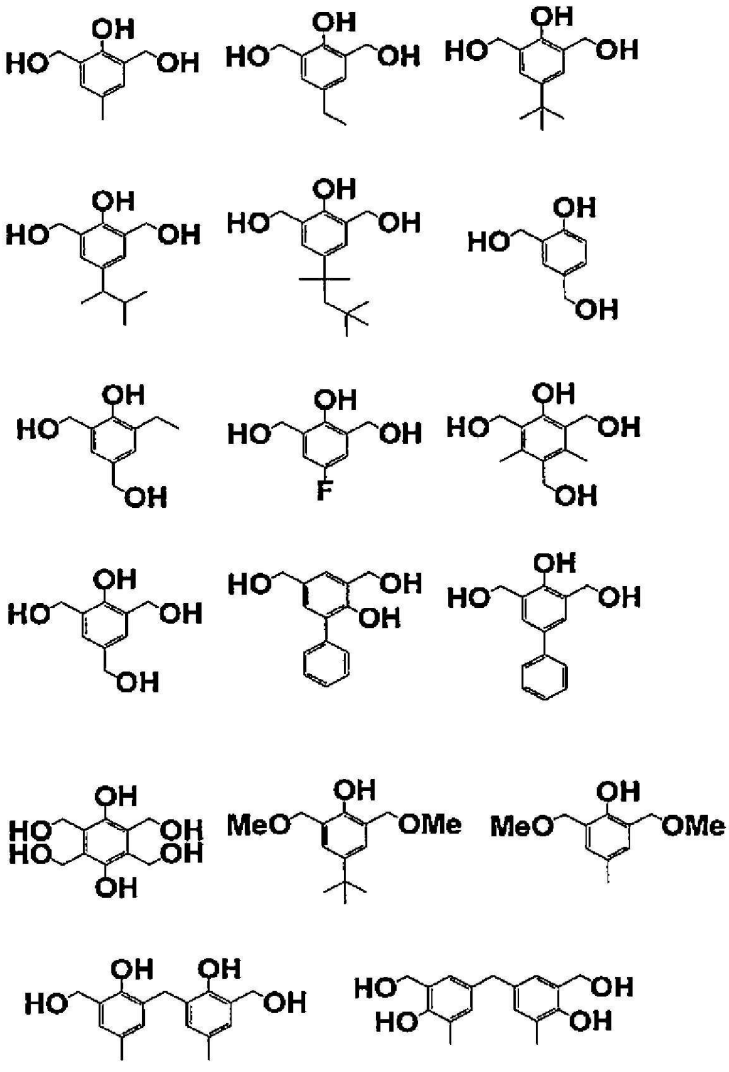
[0328] [화학식 65]



[0329]

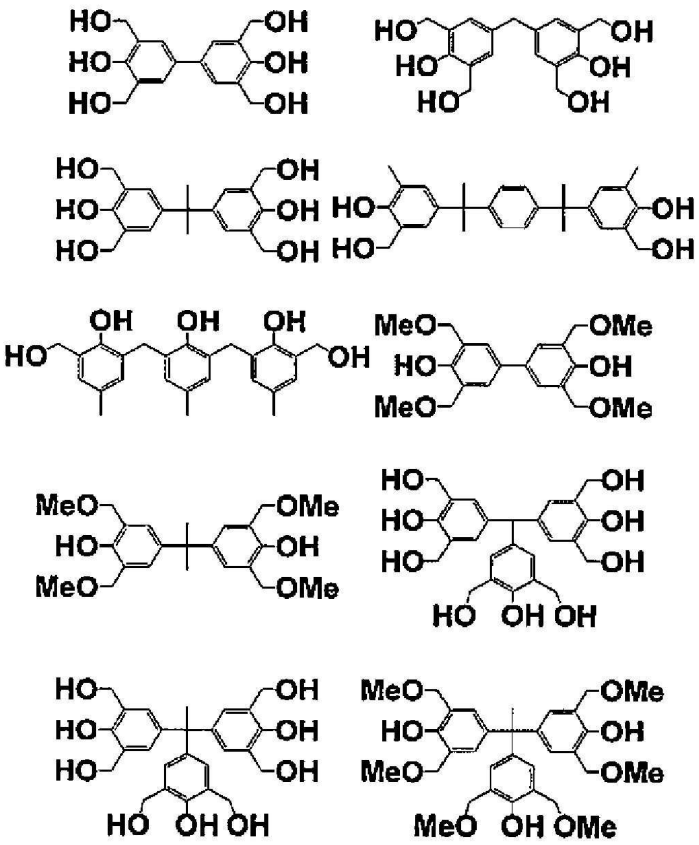
[0330] 식(G-3) 및 식(G-4)로 표시되는 화합물은 예를 들어 이하에 예시할 수 있다.

[0331] [화학식 66]



[0332]

[0333] [화학식 67]



[0334]

[0335] 식 중, Me는 메틸기를 나타낸다.

[0336] 국제공개 2014/208542호 공보의 전체개시는 본원에 원용된다.

[0337] 상기 가교제가 사용되는 경우, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 해당 가교제의 함유비율은, 플루오렌 구조를 포함하는 중합체에 대하여, 예를 들어 1질량%~50질량%이며, 바람직하게는, 5질량%~40질량%이다.

[0338] <경화촉매>

[0339] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 임의성분으로서 포함되는 경화촉매는, 열산발생제, 광산발생제 모두 사용할 수 있는데, 열산발생제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0340] 열산발생제로는, 예를 들어, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 피리디늄-p-톨루엔설포네이트(피리디늄-p-톨루엔설폰산), 피리디늄페놀설폰산, 피리디늄-p-하이드록시벤젠설폰산(p-페놀설폰산피리디늄염), 피리디늄-트리플루오로메탄설폰산, 살리실산, 캠퍼설폰산, 5-설포살리실산, 4-클로로벤젠설폰산, 4-하이드록시벤젠설폰산, 벤젠디설폰산, 1-나프탈렌설폰산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산 등의 설폰산 화합물 및 카르본산 화합물을 들 수 있다.

[0341] 광산발생제로는, 예를 들어, 오늄염 화합물, 설폰이미드 화합물, 및 디설포닐디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.

[0342] 오늄염 화합물로는, 예를 들어, 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 디페닐요오도늄노나플루오로노말부탄설포네이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로노말옥탄설포네이트, 디페닐요오도늄캠퍼설포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄캠퍼설포네이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 요오도늄염 화합물, 및 트리페닐설포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄노나플루오로노말부탄설포네이트, 트리페닐설포늄캠퍼설포네이트 및 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 설포늄염 화합물 등을 들 수 있다.

[0343] 설폰이미드 화합물로는, 예를 들어 N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)석신이미드, N-(노나플루오로노말부탄설포닐옥시)석신이미드, N-(캠퍼설포닐옥시)석신이미드 및 N-(트리플루오로메탄설포닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수

있다.

[0344] 디설포닐디아조메탄 화합물로는, 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸설포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실설포닐)디아조메탄, 비스(페닐설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤젠설포닐)디아조메탄, 및 메틸설포닐-p-톨루엔설포닐디아조메탄 등을 들 수 있다.

[0345] 경화촉매는 1종만을 사용할 수 있거나, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0346] 경화촉매가 사용되는 경우, 해당 경화촉매의 함유비율은, 가교제에 대하여, 예를 들어 0.1질량%~50질량%이며, 바람직하게는, 1질량%~30질량%이다.

[0347] <용제>

[0348] 용제로는, 일반적으로 반도체 리소그래피 공정용 약액에 이용되는 유기용제가 바람직하다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 시클로헵탄온, 4-메틸-2-펜탄올, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 2-하이드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산2-하이드록시에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헵탄온, 메톡시시클로펜탄, 아니솔, γ-부티로락톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 및 N,N-디메틸아세트아미드를 들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0349] 이들 용제 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0350] <기타 성분>

[0351] 레지스트 하층막 형성용 조성물에는, 핀홀이나 스트리에이션 등의 발생이 없고, 표면얼룩에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 추가로 계면활성제를 첨가할 수 있다.

[0352] 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주)토켐프로덕츠제, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30(DIC(주)제, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주)제, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스(주)제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산 폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제) 등을 들 수 있다.

[0353] 이들 계면활성제의 배합량은, 특별히 제한되지 않으나, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다.

[0354] 이들 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.

[0355] 레지스트 하층막 형성용 조성물이 포함하는 막구성성분, 즉 상기 용제를 제거한 성분은, 예를 들어, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 0.01질량%~10질량%이다.

[0356] EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 바람직하게는, 막두께가 10nm 이하인 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막의 형성에 이용된다.

[0357] (EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막)

[0358] 본 발명의 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막(이하, 간단히 「레지스트 하층막」이라고 칭하는 경우가

있다)은, 전술한 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물의 경화물이다.

[0359] 레지스트 하층막은, 예를 들어, 전술한 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 반도체기판 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.

[0360] 레지스트 하층막 형성용 조성물이 도포되는 반도체기판으로는, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼, 게르마늄 웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물 반도체 웨이퍼를 들 수 있다.

[0361] 표면에 무기막이 형성된 반도체기판을 이용하는 경우, 해당 무기막은, 예를 들어, ALD(원자층퇴적)법, CVD(화학기상퇴적)법, 반응성 스퍼터법, 이온플레이팅법, 진공증착법, 스핀코팅법(스핀온글라스: SOG)에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)막, 질화티탄막, 질화산화티탄막, 텅스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다.

[0362] 이러한 반도체기판 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이크함으로써 레지스트 하층막을 형성한다. 베이크조건으로는, 베이크온도 100℃~400℃, 베이크시간 0.3분~60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 베이크온도 120℃~350℃, 베이크시간 0.5분~30분간, 보다 바람직하게는, 베이크온도 150℃~300℃, 베이크시간 0.8분~10분간이다.

[0363] 레지스트 하층막의 막두께로는, 예를 들어 0.001μm(1nm)~10μm, 0.002μm(2nm)~1μm, 0.005μm(5nm)~0.5μm(500nm), 0.001μm(1nm)~0.05μm(50nm), 0.002μm(2nm)~0.05μm(50nm), 0.003μm(3nm)~0.05μm(50nm), 0.004μm(4nm)~0.05μm(50nm), 0.005μm(5nm)~0.05μm(50nm), 0.003μm(3nm)~0.03μm(30nm), 0.003μm(3nm)~0.02μm(20nm), 0.005μm(5nm)~0.02μm(20nm), 0.005μm(5nm)~0.02μm(20nm), 0.003μm(3nm)~0.01μm(10nm), 0.005μm(5nm)~0.01μm(10nm), 0.003μm(3nm)~0.006μm(6nm), 또는 0.005μm(5nm)이다.

[0364] 본 명세서에 있어서의 레지스트 하층막의 막두께의 측정방법은, 이하와 같다.

[0365] · 측정장치명: 엘립소식 막두께측정장치 RE-3100((주)SCREEN)

[0366] · SWE(단파장 엘립소미터)모드

[0367] · 8점의 산술평균(예를 들어, 웨이퍼 X방향으로 1cm 간격으로 8점 측정)

[0368] (반도체 가공용 기판)

[0369] 본 발명의 반도체 가공용 기판은, 반도체기판과, 본 발명의 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막을 구비한다.

[0370] 반도체기판으로는, 예를 들어, 전술의 반도체기판을 들 수 있다.

[0371] 레지스트 하층막은, 예를 들어, 반도체기판의 위에 배치된다.

[0372] (반도체 소자의 제조방법, 패턴형성방법)

[0373] 본 발명의 반도체 소자의 제조방법은, 적어도 이하의 공정을 포함한다.

[0374] · 반도체기판의 위에, 본 발명의 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 및

[0375] · 레지스트 하층막의 위에, 레지스트막을 형성하는 공정

[0376] 본 발명의 패턴형성방법은, 적어도 이하의 공정을 포함한다.

[0377] · 반도체기판의 위에, 본 발명의 EB 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

[0378] · 레지스트 하층막의 위에, 레지스트막을 형성하는 공정

[0379] · 레지스트막에 EB 또는 EUV를 조사하고, 이어서, 레지스트막을 현상하여, 레지스트패턴을 얻는 공정, 및

[0380] · 레지스트패턴을 마스크에 이용하여, 레지스트 하층막을 에칭하는 공정

[0381] 통상, 레지스트 하층막의 위에 레지스트막이 형성된다.

[0382] 레지스트막의 막두께로는, 200nm 이하가 바람직하고, 150nm 이하가 보다 바람직하고, 100nm 이하가 더욱 보다

바람직하고, 80nm 이하가 특히 바람직하다. 또한, 레지스트막의 막두께로는, 10nm 이상이 바람직하고, 20nm 이상이 보다 바람직하고, 30nm 이상이 특히 바람직하다.

[0383] 레지스트막의 형성방법으로는, 특별히 제한되지 않는다.

[0384] 레지스트 하층막의 위에, 예를 들어, 공지의 방법으로 도포, 소성하여 형성되는 레지스트막으로는 조사에 사용되는 EB 또는 EUV에 응답하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네가티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트 모두 사용할 수 있다.

[0385] 한편, 본 명세서에 있어서는 EB에 응답하는 레지스트도 포토레지스트라고 칭한다.

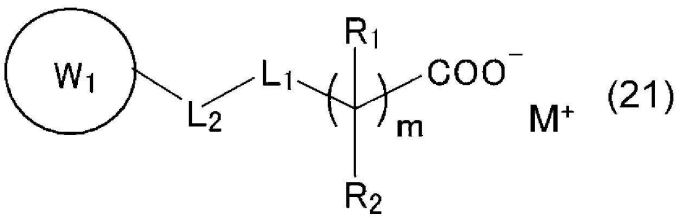
[0386] 포토레지스트로는, 노볼락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드설폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리가용성 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 및 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 메탈원소를 함유하는 레지스트 등이 있다. 예를 들어, JSR(주)제 상품명 V146G, 시플레이사제 상품명 APEX-E, 스미토모화학(주)제 상품명 PAR710, 및 신에쓰화학공업(주)제 상품명 AR2772, SEPR430 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, Proc.SPIE, Vol.3999, 330-334(2000), Proc.SPIE, Vol.3999, 357-364(2000)나 Proc.SPIE, Vol.3999, 365-374(2000)에 기재되어 있는 바와 같은, 함불소원자 폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.

[0387] 또한, WO2019/188595, WO2019/187881, WO2019/187803, WO2019/167737, WO2019/167725, WO2019/187445, WO2019/167419, WO2019/123842, WO2019/054282, WO2019/058945, WO2019/058890, WO2019/039290, WO2019/044259, WO2019/044231, WO2019/026549, WO2018/193954, WO2019/172054, WO2019/021975, WO2018/230334, WO2018/194123, 일본특허공개 2018-180525, WO2018/190088, 일본특허공개 2018-070596, 일본특허공개 2018-028090, 일본특허공개 2016-153409, 일본특허공개 2016-130240, 일본특허공개 2016-108325, 일본특허공개 2016-047920, 일본특허공개 2016-035570, 일본특허공개 2016-035567, 일본특허공개 2016-035565, 일본특허공개 2019-101417, 일본특허공개 2019-117373, 일본특허공개 2019-052294, 일본특허공개 2019-008280, 일본특허공개 2019-008279, 일본특허공개 2019-003176, 일본특허공개 2019-003175, 일본특허공개 2018-197853, 일본특허공개 2019-191298, 일본특허공개 2019-061217, 일본특허공개 2018-045152, 일본특허공개 2018-022039, 일본특허공개 2016-090441, 일본특허공개 2015-10878, 일본특허공개 2012-168279, 일본특허공개 2012-022261, 일본특허공개 2012-022258, 일본특허공개 2011-043749, 일본특허공개 2010-181857, 일본특허공개 2010-128369, WO2018/031896, 일본특허공개 2019-113855, WO2017/156388, WO2017/066319, 일본특허공개 2018-41099, WO2016/065120, WO2015/026482, 일본특허공개 2016-29498, 일본특허공개 2011-253185 등에 기재된 레지스트 조성물, 감방사성 수지 조성물, 유기금속용액에 기초한 고해상도 패터닝 조성물 등의 이른바 레지스트 조성물, 금속함유 레지스트 조성물을 사용할 수 있는데, 이들로 제한되지 않는다.

[0388] 레지스트 조성물로는, 예를 들어, 이하의 조성물을 들 수 있다.

[0389] 산의 작용에 의해 탈리하는 보호기로 극성기가 보호된 산분해성기를 갖는 반복단위를 갖는 수지A, 및, 하기 일반식(21)로 표시되는 화합물을 포함하는, 감활성 광선성 또는 감방사선성 수지 조성물.

[0390] [화학식 68]

[0391] 

[0392] 일반식(21) 중, m은, 1~6의 정수를 나타낸다.

[0393] R_1 및 R_2는, 각각 독립적으로, 불소원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.

[0394] L_1은, -O-, -S-, -COO-, $-SO_2-$, 또는, $-SO_3-$을 나타낸다.

[0395] L_2는, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 알킬렌기 또는 단결합을 나타낸다.

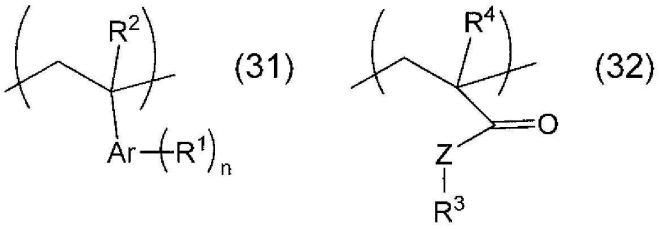
[0396] W_1은, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 환상 유기기를 나타낸다.

[0397] M^+는, 양이온을 나타낸다.

[0398] 금속-산소공유결합을 갖는 화합물과, 용매를 함유하고, 상기 화합물을 구성하는 금속원소가, 주기표 제3족~제15족의 제3주기~제7주기에 속하는, 극단자외선 또는 전자선 리소그래피용 금속함유막 형성 조성물.

[0399] 하기 식(31)로 표시되는 제1 구조단위 및 하기 식(32)로 표시되고 산해리성기를 포함하는 제2 구조단위를 갖는 중합체와, 산발생제를 함유하는, 감방사선성 수지 조성물.

[0400] [화학식 69]

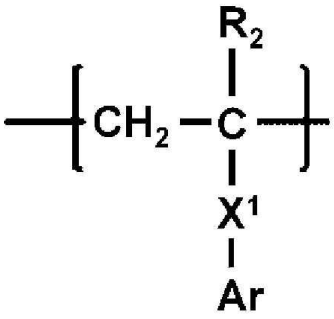


[0401]

[0402] (식(31) 중, Ar은, 탄소원자수 6~20의 아렌으로부터 (n+1)개의 수소원자를 제거한 기이다. R^1은, 하이드록시기, 설파닐기 또는 탄소원자수 1~20의 1가의 유기기이다. n은, 0~11의 정수이다. n이 2 이상인 경우, 복수의 R^1은 동일 또는 상이하다. R^2는, 수소원자, 불소원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. 식(32) 중, R^3은, 상기 산해리성기를 포함하는 탄소원자수 1~20의 1가의 기이다. Z는, 단결합, 산소원자 또는 황원자이다. R^4는, 수소원자, 불소원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다.)

[0403] 환상 탄산에스테르구조를 갖는 구조단위, 하기 식으로 표시되는 구조단위 및 산불안정기를 갖는 구조단위를 포함하는 수지(A1)와, 산발생제를 함유하는 레지스트 조성물.

[0404] [화학식 70]



[0405]

[0406] [식 중,

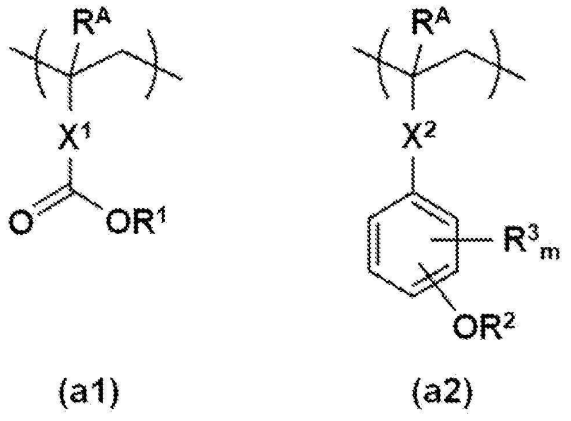
[0407] R^2는, 할로겐원자를 가질 수도 있는 탄소원자수 1~6의 알킬기, 수소원자 또는 할로겐원자를 나타내고, X^1은, 단결합, -CO-O-* 또는 $-CO-NR^4-*$를 나타내고, *는 -Ar과의 결합손을 나타내고, R^4는, 수소원자 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기를 나타내고, Ar은, 하이드록시기 및 카르복실기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 6~20의 방향족 탄화수소기를 나타낸다.]

[0408] 레지스트막으로는, 예를 들어, 이하를 들 수 있다.

[0409] 하기 식(a1)로 표시되는 반복단위 및/또는 하기 식(a2)로 표시되는 반복단위와, 노광에 의해 폴리머 주쇄에 결

합한 산을 발생하는 반복단위를 포함하는 베이스 수지를 포함하는 레지스트막.

[0410] [화학식 71]



(a1) (a2)

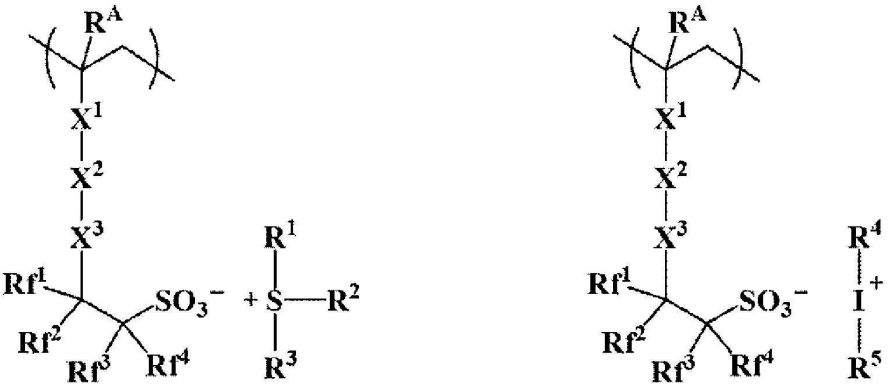
[0411]

[0412] (식(a1) 및 식(a2) 중, R^A는, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 메틸기이다. R^1 및 R^2는, 각각 독립적으로, 탄소원자수 4~6의 3급 알킬기이다. R^3은, 각각 독립적으로, 불소원자 또는 메틸기이다. m은, 0~4의 정수이다. X^1은, 단결합, 페닐렌기 혹은 나프틸렌기, 또는 에스테르결합, 락톤환, 페닐렌기 및 나프틸렌기로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 탄소원자수 1~12의 연결기이다. X^2는, 단결합, 에스테르결합 또는 아미드결합이다.)

[0413] 레지스트재료로는, 예를 들어, 이하를 들 수 있다.

[0414] 하기 식(b1) 또는 식(b2)로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리머를 포함하는 레지스트재료.

[0415] [화학식 72]



(b1) (b2)

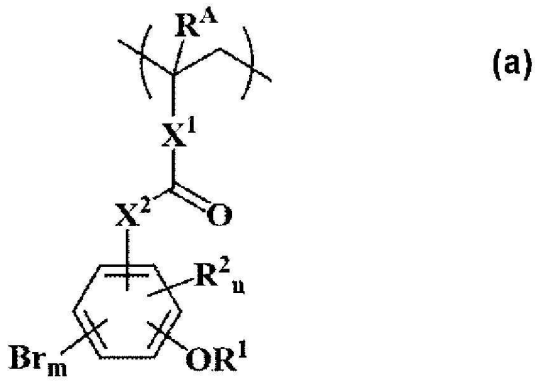
[0416]

[0417] (식(b1) 및 식(b2) 중, R^A는, 수소원자 또는 메틸기이다. X^1은, 단결합 또는 에스테르기이다. X^2는, 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 탄소원자수 1~12의 알킬렌기 또는 탄소원자수 6~10의 아릴렌기이며, 이 알킬렌기를 구성하는 메틸렌기의 일부가, 에테르기, 에스테르기 또는 락톤환함유기로 치환되어 있을 수도 있고, 또한, X^2에 포함되는 적어도 1개의 수소원자가 브롬원자로 치환되어 있다. X^3은, 단결합, 에테르기, 에스테르기, 또는 탄소원자수 1~12의 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 알킬렌기이며, 이 알킬렌기를 구성하는 메틸렌기의 일부가, 에테르기 또는 에스테르기로 치환되어 있을 수도 있다. Rf^1~Rf^4는, 각각 독립적으로, 수소원자, 불소원자 또는 트리플루오로메틸기인데, 적어도 1개는 불소원자 또는 트리플루오로메틸기이다. 또한, Rf^1 및 Rf^2가 합해서 카르보닐기를 형성할 수도 있다. R^1~R^5는, 각각 독립적으로, 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 탄소원자수 1~12의 알킬기, 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 탄소원자수 2~12의 알케닐기, 탄소원자수 2~12의 알키닐기, 탄소원자수 6~20의 아릴기, 탄소원자수 7~12의 아랄킬기, 또는 탄소원자수 7~12의 아릴옥시알킬기이며, 이들 기의 수소원자의 일부 또는

전부가, 하이드록시기, 카르복시기, 할로겐원자, 옥소기, 시아노기, 아미드기, 니트로기, 설톤기, 설폰기 또는 설포늄염함유기로 치환되어 있을 수도 있고, 이들 기를 구성하는 메틸렌기의 일부가, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 카보네이트기 또는 설폰산에스테르기로 치환되어 있을 수도 있다. 또한, R^1과 R^2가 결합하여, 이들이 결합하는 황원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.)

[0418] 하기 식(a)로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리머를 포함하는 베이스 수지를 포함하는 레지스트재료.

[0419] [화학식 73]



(a)

[0420]

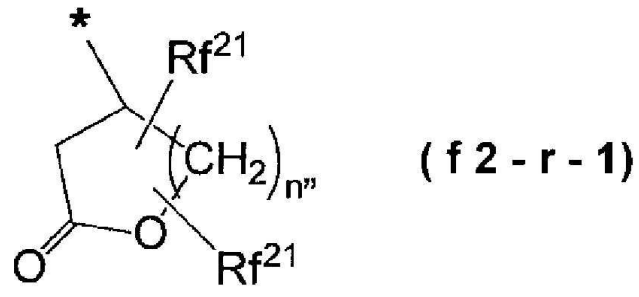
[0421] (식(a) 중, R^A는, 수소원자 또는 메틸기이다. R^1은, 수소원자 또는 산불안정기이다. R^2는, 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 탄소원자수 1~6의 알킬기, 또는 브롬 이외의 할로겐원자이다. X^1은, 단결합 혹은 페닐렌기, 또는 에스테르기 혹은 락톤환을 포함하고 있을 수도 있는 직쇄상, 분지상 혹은 환상의 탄소원자수 1~12의 알킬렌기이다. X^2는, -O-, -O-CH_2- 또는 -NH-이다. m은, 1~4의 정수이다. u는, 0~3의 정수이다. 단, m+u는, 1~4의 정수이다.)

[0422] 노광에 의해 산을 발생하고, 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 레지스트 조성물로서,

[0423] 산의 작용에 의해 현상액에 대한 용해성이 변화하는 기재성분(A) 및 알칼리현상액에 대하여 분해성을 나타내는 불소첨가제성분(F)을 함유하고,

[0424] 상기 불소첨가제성분(F)은, 염기해리성기를 포함하는 구성단위(f1)와, 하기 일반식(f2-r-1)로 표시되는 기를 포함하는 구성단위(f2)를 갖는 불소 수지성분(F1)을 함유하는, 레지스트 조성물.

[0425] [화학식 74]



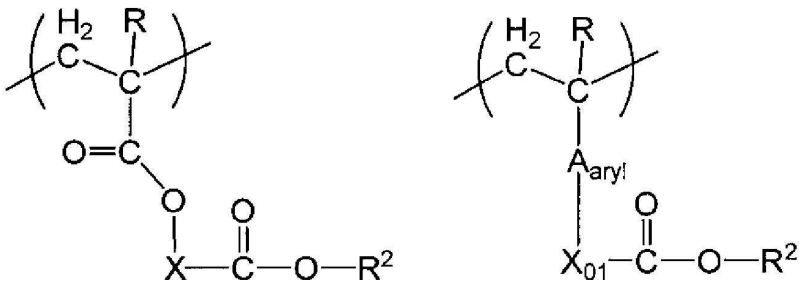
(f2-r-1)

[0426]

[0427] [식(f2-r-1) 중, Rf^{21}은, 각각 독립적으로, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 수산기, 하이드록시알킬기 또는 시아노기이다. n”는, 0~2의 정수이다. *는 결합손이다.]

[0428] 상기 구성단위(f1)는, 하기 일반식(f1-1)로 표시되는 구성단위, 또는 하기 일반식(f1-2)로 표시되는 구성단위를 포함한다.

[0429] [화학식 75]



(f1-1) (f1-2)

[0430]

[0431] [식(f1-1), (f1-2) 중, R은, 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~5의 알킬기 또는 탄소원자수 1~5의 할로겐화알킬기이다. X는, 산해리성 부위를 갖지 않는 2가의 연결기이다. A_{aryl}은, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 2가의 방향족환식기이다. X_{01}은, 단결합 또는 2가의 연결기이다. R^2는, 각각 독립적으로, 불소원자를 갖는 유기기이다.]

[0432] 코팅, 코팅용액, 및 코팅 조성물로는, 예를 들어, 이하를 들 수 있다.

[0433] 금속탄소결합 및/또는 금속카르복실레이트결합에 의해 유기배위자를 갖는 금속옥소-하이드록소 네트워크를 포함하는 코팅.

[0434] 무기옥소/하이드록소 베이스의 조성물.

[0435] 코팅용액으로서, 유기용매; 제1의 유기금속 조성물로서, 식$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(여기서, $0<z\leq2$ 및 $0<(z+x)\leq4$이다), 식R'_nSnX_{4-n}(여기서, n=1 또는 2이다), 또는 그들의 혼합물에 의해 표시되고, 여기서, R 및 R'가, 독립적으로, 1~31개의 탄소원자를 갖는 하이드로카르빌기이며, 및 X가, Sn에 대한 가수분해성 결합을 갖는 배위자 또는 그들의 조합인, 제1의 유기금속 조성물; 및 가수분해성의 금속 화합물로서, 식MX'_v(여기서, M이, 원소주기표의 제2~16족으로부터 선택되는 금속이며, v=2~6의 수이며, 및 X'가, 가수분해성의 M-X결합을 갖는 배위자 또는 그들의 조합이다)에 의해 표시되는, 가수분해성의 금속 화합물을 포함하는, 코팅용액.

[0436] 유기용매와, 식$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$(식 중, $0<x<3$)로 표시되는 제1의 유기금속 화합물을 포함하는 코팅용액으로서, 상기 용액 중에 약 0.0025M~약 1.5M의 주석이 포함되고, R이 3~31개인 탄소원자를 갖는 알킬기 또는 시클로알킬기이며, 상기 알킬기 또는 시클로알킬기가 제2급 또는 제3급 탄소원자에 있어서 주석에 결합된, 코팅용액.

[0437] 물과, 금속아산화물양이온과, 다원자무기음이온과, 과산화물기를 포함하여 이루어지는 감방사선 리간드와의 혼합물을 포함하여 이루어지는 무기패턴형성 전구체 수용액.

[0438] EB 또는 EUV의 조사는, 예를 들어, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 행해진다. 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, EB(전자선) 또는 EUV(극단자외선: 13.5nm) 조사용에 적용되는데, EUV(극단자외선) 노광용에 적용되는 것이 바람직하다.

[0439] EB의 조사에너지 및 EUV의 노광량으로는, 특별히 제한되지 않는다.

[0440] EB 또는 EUV의 조사 후로서 현상의 전에, 베이크(PEB: Post Exposure Bake)를 행할 수도 있다.

[0441] 베이크온도로는, 특별히 제한되지 않으나, 60℃~150℃가 바람직하고, 70℃~120℃가 보다 바람직하고, 75℃~110℃가 특히 바람직하다.

[0442] 베이크시간으로는, 특별히 제한되지 않으나, 1초간~10분간이 바람직하고, 10초간~5분간이 보다 바람직하고, 30초간~3분간이 특히 바람직하다.

[0443] 현상에는, 예를 들어, 알칼리현상액이 이용된다.

[0444] 현상온도로는, 예를 들어, 5℃~50℃를 들 수 있다.

[0445] 현상시간으로는, 예를 들어, 10초간~300초간을 들 수 있다.

[0446] 알칼리현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염의 수용액, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록시드의 수용액 및 콜린의 수용액이다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리현상액 대신에, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토레지스트의 알칼리용해속도가 향상되어 있지 않은 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다.

[0447] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 레지스트 하층막을 에칭한다. 에칭은, 드라이에칭일 수도 있고, 웨트에칭일 수도 있는데, 드라이에칭인 것이 바람직하다.

[0448] 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있는 경우, 그 무기막의 표면을 노출시켜, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있지 않은 경우, 그 반도체기판의 표면을 노출시킨다. 그 후 반도체기판을 공지의 방법(드라이에칭법 등)에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 거쳐, 반도체장치를 제조할 수 있다.

[0449] 실시예

[0450] 다음에 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0451] 하기 합성예에 나타내는 폴리머의 중량평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 약칭한다)에 의한 측정결과이다. 측정에는 토소(주)제 GPC장치를 이용하고, 측정조건 등은 다음과 같다.

[0452] GPC칼럼: Shodex KF803L, Shodex KF802, Shodex KF801〔등록상표〕(쇼와덴코(주))

[0453] 칼럼온도: 40℃

[0454] 용매: 테트라하이드로푸란(THF)

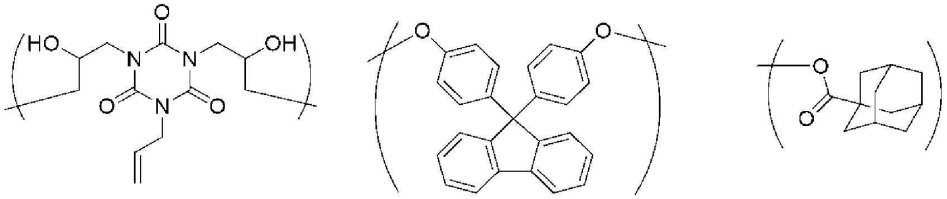
[0455] 유량: 1.0ml/분

[0456] 표준시료: 폴리스티렌(토소(주)제)

[0457] <합성예 1>

[0458] 반응용기 중에서, 모노알릴디글리시딜이소시아눌산(시코쿠화성공업(주)제) 5.00g, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌(도쿄화성공업(주)제) 5.32g, 아다만탄카르본산(도쿄화성공업(주)제) 0.96g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(ACROSS사제) 0.21g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 79.00g에 첨가하여 용해시켰다. 반응용기를 질소치환 후, 105℃에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. 해당 폴리머용액은, 실온으로 냉각해도 백탁 등을 발생시키는 일은 없고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 대한 용해성은 양호하였다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 용액 중의 폴리머는 표준 폴리스티렌 환산으로 중량평균 분자량 8000이었다. 본 합성예에서 얻어진 폴리머는, 하기 식(1a), (2a), 및 (3a)로 표시되는 구조단위를 갖는다.

[0459] [화학식 76]



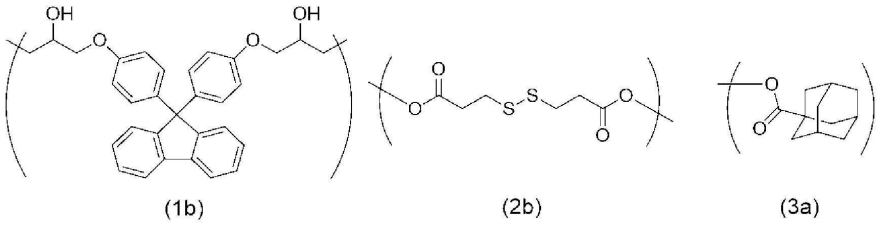
(1a) (2a) (3a)

[0460]

[0461] <합성예 2>

[0462] 반응용기 중에서, 9,9-비스(4-글리시딜옥시페닐)플루오렌(오사카가스케미칼(주)제, 상품명: 오그솔 PG) 10.00g, 3,3'-디티오디프로피온산(사카이화학공업(주)제, 상품명: DTDPA) 5.32g, 아다만탄카르본산(도쿄화성공업(주)제) 1.16g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(ACROSS사제) 0.25g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 35.58g에 첨가하여 용해시켰다. 반응용기를 질소치환 후, 105℃에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. 해당 폴리머용액은, 실온으로 냉각해도 백탁 등을 발생시키는 일은 없고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 대한 용해성은 양호하였다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 용액 중의 폴리머는 표준 폴리스티렌 환산으로 중량평균 분자량 9000이었다. 본 합성예에서 얻어진 폴리머는, 하기 식(1b), (2b), 및 (3a)로 표시되는 구조단위를 갖는다.

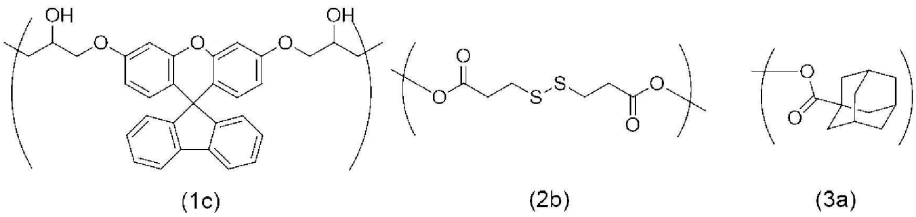
[0463] [화학식 77]

[0464] 

[0465] <합성예 3>

[0466] 반응용기 중에서, 3',6'-Bis(2-oxiranylmethoxy)spiro[9H-fluorene-9,9'-[9H]xanthene](타오카화학공업(주)제, 상품명: TBIS-RXG) 5.00g, 3,3'-디티오디프로피온산(사카이화학공업(주)제, 상품명: DTDPA) 1.82g, 아다만탄카르본산(도쿄화성공업(주)제) 0.55g, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(ACROSS사제) 0.25g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 30.00g에 첨가하여 용해시켰다. 반응용기를 질소치환 후, 105℃에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. 해당 폴리머용액은, 실온으로 냉각해도 백탁 등을 발생시키는 일은 없고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 대한 용해성은 양호하였다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 용액 중의 폴리머는 표준 폴리스티렌 환산으로 중량평균 분자량 8000이었다. 본 합성예에서 얻어진 폴리머는, 하기 식(1c), (2b), 및 (3a)로 표시되는 구조단위를 갖는다.

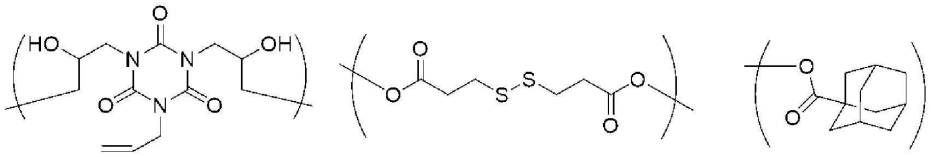
[0467] [화학식 78]

[0468] 

[0469] <비교합성예 1>

[0470] 반응용기 중에서, 모노알릴디글리시딜이소시아눌산(시코쿠화성공업(주)제) 3.00g, 3,3'-디티오디프로피온산(사카이화학공업(주)제, 상품명: DTDPA) 1.91g, 아다만탄카르본산(도쿄화성공업(주)제) 0.57, 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(ACROSS사제) 0.14g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 6.87g에 첨가하여 용해시켰다. 반응용기를 질소치환 후, 105℃에서 8시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. 해당 폴리머용액은, 실온으로 냉각해도 백탁 등을 발생시키는 일은 없고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르에 대한 용해성은 양호하였다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 용액 중의 폴리머는 표준 폴리스티렌 환산으로 중량평균 분자량 5000이었다. 본 합성예에서 얻어진 폴리머는, 하기 식(1b), (2a), 및 (3a)로 표시되는 구조단위를 갖는다.

[0471] [화학식 79]



(1b) (2a) (3a)

[0472]

[0473] <실시예 1>

[0474] 상기 합성예 1에서 얻어진 폴리머용액 0.43g(고형분: 16.4중량%)에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(일본사이텍인더스트리즈(주)제) 0.02g, 피리디늄페놀설폰산 0.003g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 44.5g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 4.99g을 첨가하여 용해시켰다. 그 후 구멍직경 0.05μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물로 하였다.

[0475] <실시예 2>

[0476] 상기 합성예 2에서 얻어진 폴리머용액 0.47g(고형분: 17.8중량%)에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(일본사이텍인더스트리즈(주)제) 0.02g, 피리디늄페놀설폰산 0.003g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 44.6g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 4.99g을 첨가하여 용해시켰다. 그 후 구멍직경 0.05μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물로 하였다.

[0477] <실시예 3>

[0478] 상기 합성예 3에서 얻어진 폴리머용액 0.47g(고형분: 18.3중량%)에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(일본사이텍인더스트리즈(주)제) 0.02g, 피리디늄페놀설폰산 0.003g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 44.6g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 4.99g을 첨가하여 용해시켰다. 그 후 구멍직경 0.05μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물로 하였다.

[0479] <비교예 1>

[0480] 상기 비교합성예 1에서 얻어진 폴리머용액 0.47g(고형분: 18.0중량%)에, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(일본사이텍인더스트리즈(주)제) 0.02g, 피리디늄페놀설폰산 0.003g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 44.6g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 4.99g을 첨가하여 용해시켰다. 그 후 구멍직경 0.05μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물로 하였다.

[0481] 〔포토레지스트용제에의 용출시험〕

[0482] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1의 각 레지스트 하층막 형성용 조성물을, 각각, 스피너에 의해, 반도체기판인 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 그 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에 배치하고, 205℃에서 1분간 베이크하여, 레지스트 하층막(막두께 5nm)을 형성하였다. 이들 레지스트 하층막을 포토레지스트에 사용하는 용제인 유산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르의 각각에 침지하고, 그들의 각 용제에 불용인 것을 확인하였다.

[0483] 〔전자선 묘화장치에 의한 포지티브형 레지스트패턴의 형성〕

[0484] 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 1의 레지스트 하층막 형성용 조성물을, 스피너를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 각각 도포하였다. 그 실리콘 웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 205℃, 60초간 베이크하여, 막두께 5nm의 레지스트 하층막을 얻었다. 그 레지스트 하층막 상에, EUV용 포지티브형 레지스트용액(메타크릴 폴리머함유)을 스핀코트하고, 130℃에서 60초간 가열하여, EUV레지스트막을 형성하였다. 그 레지스트막에 대하여, 전자선 묘화장치(ELS-G130)를 이용하여, 소정의 조건으로 노광하였다. 노광 후, 100℃에서 60초간 베이크(PEB)를 행하여, 쿨링플레이트 상에서 실온까지 냉각하여, 알칼리현상액(2.38% TMAH)으로 현상한 후, CD 25nm/50nm 피치의 라인앤드스페이스의 레지스트패턴을 형성하였다. 레지스트패턴의 측장에는 주사형 전자현미경((주)히다찌하이테크놀로지즈제, CG4100)을 이용하였다. 상기 레지스트패턴의 형성에 있어서, CD사이즈 25nm의 LWR을 비교하였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

[표 1]

	CD사이즈 25nm의 LWR
실시예 1	3.44nm
실시예 2	3.42nm
실시예 3	3.42nm
비교예 1	3.56nm

[0485]

[0486] 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 있어서 모두 비교예 1과 비교하여, 양호한 LWR을 나타내었다.