



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0005551
(43) 공개일자 2021년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7026794
(22) 출원일자(국제) 2019년04월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/017903
(87) 국제공개번호 WO 2019/208761
국제공개일자 2019년10월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-086440 2018년04월27일 일본(JP)

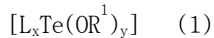
(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2
(72) 발명자
사토, 타카시
일본국, 카나가와 2540016, 히라즈카-시, 히가시
야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파
니 인코포레이티드 히라즈카 연구소내
에치고, 마사토시
일본국, 도쿄 1008324, 치요다-구, 마루노우치 2
-쵸메, 5-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포
레이티드내
마키노시마, 타카시
일본국, 카나가와 2540016, 히라즈카-시, 히가시
야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파
니 인코포레이티드 히라즈카 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 레지스트 하층막 형성용 조성물 및 패턴 형성방법

(57) 요약

하기 식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(상기 식(1) 중, L은, OR^1 이외의 배위자이며, R^1 은, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기 중 어느 하나이며, X는, 0~6의 정수이며, y는, 0~6의 정수이며, x와 y의 합계는, 1~6이며, x가 2 이상인 경우, 복수의 L은 동일할 수도 상이할 수도 있고, y가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

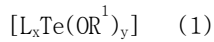
(52) CPC특허분류
G03F 7/26 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(상기 식(1) 중, L은, OR^1 이외의 배위자이며, R^1 은, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알키닐기 중 어느 하나이며, x는, 0~6의 정수이며, y는, 0~6의 정수이며, x와 y의 합계는, 1~6이며, x가 2 이상인 경우, 복수의 L은 동일할 수도 상이할 수도 있고, y가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, x가 1~6의 정수인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, y가 1~6의 정수인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, R^1 이, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 탄소수 3~6의 분지상 혹은 환상의 알킬기인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, L이, 2좌 이상의 배위자인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, L이 아세틸아세토네이트, 2,2-디메틸-3,5-헥산디온, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 및 메타크릴산 중 어느 하나인, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

용매를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

산발생제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
산가교제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
산화산제어제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
중합개시제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
상기 레지스트 하층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정과,
상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상을 행하는 공정,
을 포함하는 패턴 형성방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 중간층막 재료를 이용하여 레지스트 중간층막을 형성하는 공정과,
상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정과,
상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,
상기 레지스트 패턴을 에칭마스크로 하여 상기 레지스트 중간층막을 에칭함으로써 중간층막패턴을 형성하는 공정과,
상기 중간층막패턴을 에칭마스크로 하여 상기 레지스트 하층막을 에칭함으로써 하층막패턴을 형성하는 공정과,
상기 하층막패턴을 에칭마스크로 하여 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정,
을 포함하는 패턴 형성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 레지스트 하층막 형성용 조성물 및 패턴 형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체디바이스의 제조에 있어서, 포토레지스트재료를 이용한 리소그래피에 의한 미세가공이 행해지고 있다. 최근에는, 대규모 집적회로(LSI)의 고집적화와 고속도화에 수반하여, 패턴물에 의한 추가적인 미세화가 요구되고 있다. 현재, 범용 기술로서 이용되고 있는 광노광을 이용한 리소그래피기술에 있어서는, 광원의 파장에서 유래하는 본질적인 해상도가 한계에 다다르고 있다.

[0003] 레지스트 패턴을 형성할 때에 사용하는 리소그래피용 광원으로는, KrF엑시머레이저(248nm)로부터 ArF엑시머레이저(193nm)로 단파장화되고 있다. 그러나, 레지스트 패턴이 미세화됨에 따라, 해상도의 문제, 현상 후에 레지스트 패턴이 무너진다는 문제가 발생한다. 이러한 배경으로부터, 최근에는, 레지스트의 박막화가 요구되고 있다. 그러나, 간단히 레지스트의 박막화를 행하는 것만으로는, 기판가공시에 레지스트 패턴의 막두께를 충분히 얻는

것이 어렵다. 이 때문에, 레지스트 패턴뿐만 아니라, 레지스트와, 가공대상이 되는 반도체기판과의 사이에 레지스트 하층막을 제작하고, 이 레지스트 하층막에도, 기판가공시의 마스크로서의 기능을 갖게 하는 프로세스가 필요시되고 있다.

[0004] 현재, 상기 프로세스에 이용되는 레지스트 하층막으로서 다양한 것이 알려져 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 드라이에칭속도가 큰 종래의 레지스트 하층막과는 달리, 레지스트에 가까운 드라이에칭속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막을 얻는 것을 목적으로 하여, 소정의 에너지가 인가됨으로써 말단기가 탈리하여 설폰산잔기를 발생시키는 치환기를 갖는 수지성분과, 용매를 함유하는 다층 레지스트 프로세스용 하층막 형성재료가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 레지스트에 비해 작은 드라이에칭속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막을 얻는 것을 목적으로 하여, 특정의 반복단위를 갖는 중합체를 포함하는 레지스트 하층막재료가 개시되어 있다. 특허문헌 3에는, 반도체기판에 비해 작은 드라이에칭속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막을 얻는 것을 목적으로 하여, 아세나프틸렌류의 반복단위와, 치환 또는 비치환된 하이드록시기를 갖는 반복단위를 공중합하여 이루어지는 중합체를 포함하는 레지스트 하층막재료가 개시되어 있다.

[0005] 한편, 높은 에칭내성을 갖는 레지스트 하층막으로는, 메탄가스, 에탄가스, 아세틸렌가스 등을 원료로 이용하여, CVD(chemical vapor deposition)에 의해 형성된 아모퍼스카본 하층막이 잘 알려져 있다. 아모퍼스카본 하층막용 재료로는, 프로세스 상의 관점에서, 스펀코트법, 스크린인쇄법 등의 습식 프로세스에 의해 레지스트 하층막을 형성가능한 재료가 요구되고 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 4 및 5에는, 광학특성 및 에칭내성이 우수함과 함께, 용매에 가용이고 습식 프로세스가 적용가능한 리소그래피용 레지스트 하층막 형성재료로서, 특정 구성단위를 포함하는 나프탈렌포름알데히드 중합체 및 유기용매를 함유하는 재료가 개시되어 있다.

[0007] 나아가, 3층프로세스에 있어서의 레지스트 하층막의 형성에 있어서 이용되는 중간층의 형성방법으로서, 특허문헌 6에는, 실리콘질화막의 형성방법이 개시되어 있고, 특허문헌 7에는, 실리콘질화막의 CVD형성방법이 개시되어 있다. 특허문헌 8 및 9에는, 3층프로세스용의 중간층재료로서, 실세스퀴옥산베이스의 규소 화합물을 포함하는 재료가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2004-177668호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허공개 2004-271838호 공보
(특허문헌 0003) 일본특허공개 2005-250434호 공보
(특허문헌 0004) 국제공개 제2009/072465
(특허문헌 0005) 국제공개 제2011/034062
(특허문헌 0006) 일본특허공개 2002-334869호 공보
(특허문헌 0007) 국제공개 제2004/066377
(특허문헌 0008) 일본특허공개 2007-226170호 공보
(특허문헌 0009) 일본특허공개 2007-226204호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 레지스트 하층막 형성용 조성물이, 스펀코트법, 스크린인쇄법 등의 습식 프로세스에 이용되는 경우, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 이용되는 성분은, 습식 프로세스에 적용가능한 높은 용매용해성을 갖는 것이 요구된다. 이 때문에, 특허문헌 1~5에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물에 대하여, 스펀코트법, 스크린인쇄 등의 습식 프로세스가 적용가능한 높은 용매용해성을 갖고, 에칭내성이 우수한 것이 요망된다.

[0010] 또한, 최근에는, 패턴이 미세화됨에 따라, 단차를 갖는 기판(특히, 미세한 스페이스, 홀패턴 등)이어도, 그 단차의 구석구석까지 균일하게 충전시키는 것이 가능한 것이 요구되고 있다. 기판측에 배치되는 레지스트 하층을 마련함으로써, 평탄성을 높이고, 양호한 레지스트 패턴이 얻어지는 것이 요구되고 있다.

[0011] 이에, 본 발명은, 상술한 과제를 해결하기 위해, 습식 프로세스가 적용가능하며, 에칭내성, 레지스트 하층막으로서 이용한 경우에, 양호한 레지스트 패턴이 얻어지는 레지스트 하층막 형성용 조성물 및 패턴 형성방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 특정 구조를 갖는 화합물을 레지스트 하층막용 조성물에 이용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0014] [1]

[0015] 하기 식(1)로 표시되는 화합물을 함유하는 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0016] $[L_xTe(OR^1)_y]$ (1)

[0017] (상기 식(1) 중, L은, OR^1 이외의 배위자이며, R^1 은, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알킬닐기 중 어느 하나이며, X는, 0~6의 정수이며, y는, 0~6의 정수이며, x와 y의 합계는, 1~6이며, x가 2 이상인 경우, 복수의 L은 동일할 수도 상이할 수도 있고, y가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은 동일할 수도 상이할 수도 있다.)

[0018] [2]

[0019] 상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, x가 1~6의 정수인, [1]의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0020] [3]

[0021] 상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, y가 1~6의 정수인, [1] 또는 [2]의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0022] [4]

[0023] 상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, R^1 이, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 탄소수 3~6의 분지상 혹은 환상의 알킬기인, [1]~[3] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0024] [5]

[0025] 상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, L이, 2좌 이상의 배위자인, [1]~[4] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0026] [6]

[0027] 상기 식(1)로 표시되는 화합물에 있어서, L이 아세틸아세토네이트, 2,2-디메틸-3,5-헥산디온, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 및 메타크릴산 중 어느 하나인, [1]~[5] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0028] [7]

[0029] 용매를 추가로 포함하는, [1]~[6] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0030] [8]

[0031] 산발생제를 추가로 포함하는, [1]~[7] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0032] [9]

[0033] 산가교제를 추가로 포함하는, [1]~[8] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0034] [10]

- [0035] 산화산제어제를 추가로 포함하는, [1]~[9] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.
- [0036] [11]
- [0037] 중합개시제를 추가로 포함하는, [1]~[10] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물.
- [0038] [12]
- [0039] [1]~[11] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
- [0040] 상기 레지스트 하층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정과,
- [0041] 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상을 행하는 공정,
- [0042] 을 포함하는 패턴 형성방법.
- [0043] [13]
- [0044] [1]~[11] 중 어느 하나의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
- [0045] 상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 중간층막 재료를 이용하여 레지스트 중간층막을 형성하는 공정과,
- [0046] 상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정과,
- [0047] 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과,
- [0048] 상기 레지스트 패턴을 에칭마스크로 하여 상기 레지스트 중간층막을 에칭함으로써 중간층막패턴을 형성하는 공정과,
- [0049] 상기 중간층막패턴을 에칭마스크로 하여 상기 레지스트 하층막을 에칭함으로써 하층막패턴을 형성하는 공정과,
- [0050] 상기 하층막패턴을 에칭마스크로 하여 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정,
- [0051] 을 포함하는 패턴 형성방법.

발명의 효과

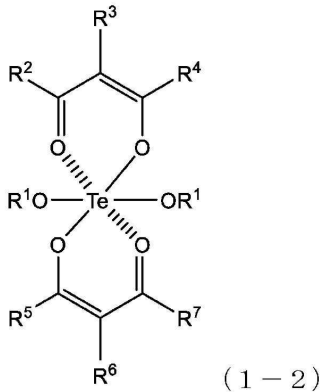
- [0052] 본 발명에 따르면, 습식 프로세스가 적용가능하며, 에칭내성, 레지스트 하층막으로서 이용한 경우에, 양호한 레지스트 패턴이 얻어지는 레지스트 하층막 형성용 조성물 및 패턴 형성방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, 본 발명의 실시의 형태(이하, 「본 실시형태」라고 칭한다.)에 대하여 설명한다. 한편, 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은, 본 실시형태로 한정되지 않는다.
- [0054] [레지스트 하층막 형성용 조성물]
- [0055] 본 실시형태의 레지스트 하층막 형성용 조성물(이하, 간단히 「조성물」이라고도 한다.)은, 후술하는 식(1)로 표시되는 화합물(이하, 「텔루륨 함유 화합물」이라고도 한다.)을 포함한다. 본 실시형태의 조성물은, 텔루륨 함유 화합물이, 안전용매에 대한 용해성이 우수하므로, 습식 프로세스에 적용가능하다. 본 실시형태의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 텔루륨 함유 화합물을 포함함으로써, 베이크시의 막의 열화가 억제되고, 불소가스계 플라즈마에칭 등에 대한 에칭내성이 우수한 레지스트 하층막을 형성할 수 있다. 본 실시형태의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 텔루륨 함유 화합물을 포함함으로써, 해당 조성물에 의해 형성된 레지스트 하층막은, 레지스트 층과의 밀착성도 우수하므로, 우수한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 본 실시형태의 조성물은, 텔루륨 함유 화합물을 포함함으로써, 내열성, 내에칭성, 단차매립특성 및 평탄성이 우수하므로, 복수의 층으로부터 구성되는 레지스트층의 최하층을 형성하는 조성물로서 이용된다.
- [0056] 한편, 본 실시형태의 조성물을 이용하여 형성되는 레지스트 하층막을 포함하는 레지스트층은, 기판과 상기 레지스트 하층막의 사이에 다른 레지스트 하층막을 추가로 포함할 수도 있다. 여기서, 「하층막」이란, 레지스트층에 있어서의, 기판과 포토레지스트층의 사이에 형성된 층의 전부 또는 일부를 구성하는 막을 말한다.
- [0057] <텔루륨 함유 화합물>

- [0058] 본 실시형태에 있어서의, 텔루륨 함유 화합물은, 하기 식(1)로 표시되는 화합물이다.
- [0059] $[L_xTe(OR^1)_y]$ (1)
- [0060] 식(1) 중, L은, OR^1 이외의 배위자이며, R^1 은, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알키닐기 중 어느 하나이며, X는, 0~6의 정수이며, y는, 0~6의 정수이며, x와 y의 합계는, 1~6이며, x가 2 이상인 경우, 복수의 L은 동일할 수도 상이할 수도 있고, y가 2 이상인 경우, 복수의 R^1 은 동일할 수도 상이할 수도 있다.
- [0061] R^1 로는, 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알키닐기 중 어느 하나를 들 수 있다. R^1 이 복수인 경우, 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [0062] R^1 의 구체예로는, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 이코실기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로노닐기, 시클로데실기, 시클로운데실기, 시클로도데실기, 시클로이코실기, 노보닐기, 아다만틸기, 페닐기, 나프틸기, 안트라센기, 피레닐기, 비페닐기, 헵타센기, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 에티닐기, 프로알릴기, 이코시닐기, 파길기를 들 수 있다. 이들 기는, 이성체를 포함하는 개념이며, 예를 들어, 부틸기는, n-부틸기로 한정되지 않고, 이소부틸기, sec-부틸기, 또는 tert-부틸기일 수도 있다. 또한, 이들 기는, 탄소수 20을 초과하지 않는 범위에서 치환기를 갖고 있을 수도 있고, 치환기로는, 카르복실기, 아크릴기, 및 메타크릴기, 그리고 이들 기를 함유하는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 관능기를 들 수 있다.
- [0063] 이들 중에서도, R^1 은, 내에칭성, 및 용해성의 관점에서, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~6의 직쇄상 또는 탄소수 3~6의 분지상 혹은 환상 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상 또는 탄소수 3~4의 분지상 혹은 환상 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 치환기를 갖는 경우, 치환기로는, 카르복실기, 카르복실기를 함유하는 기, 아크릴레이트기 및 메타크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 아크릴레이트기 및 메타크릴레이트기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] L은, OR^1 이외의 배위자이며, 단좌배위자일 수도 있고, 2좌 이상의 다좌배위자일 수도 있다. L이 복수인 경우, 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [0065] 단좌배위자의 구체예로는, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아민, 클로로, 시아노, 티오시아노, 이소티오시아노, 니트로, 니트리토, 트리페닐포스핀, 피리딘, 시클로펜텐 등을 들 수 있다. 다좌배위자의 구체예로는, 예를 들어, 에틸렌디아민, 아세틸아세토네이트, 2,2-디메틸-3,5-헥산디온, 디에틸렌트리아민, 아크릴산, 메타크릴산, 에틸렌디아민사아세트산 등을 들 수 있다.
- [0066] L은, 평탄성의 관점에서, 2좌 이상의 다좌배위자인 것이 바람직하고, 아세틸아세토네이트, 2,2-디메틸-3,5-헥산디온, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 및 메타크릴산 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하고, 아세틸아세토네이트, 2,2-디메틸-3,5-헥산디온, 및 메타크릴산 중 어느 하나인 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] X는, 0~6의 정수이며, y는, 0~6의 정수이며, x+y는, 1~6이다. x는, 안전용매에 대한 용해성의 관점에서, 1~6의 정수인 것이 바람직하고, 1~4의 정수인 것이 보다 바람직하고, 1 또는 2인 것이 더욱 바람직하다. y는, 내열성의 관점에서, 1~6의 정수인 것이 바람직하고, 1~4의 정수인 것이 보다 바람직하고, 2~4의 정수인 것이 더욱 바람직하다.
- [0068] 텔루륨 함유 화합물은, 바람직하게는 하기 식(1-1), 하기 식(1-2), 또는 하기 식(1-3)으로 표시되는 화합물이다.
- [0069] $[Te(OR^1)_4]$ (1-1)
- [0070] (식(1-1) 중, R^1 은, 식(1)의 것과 같은 정의이다.)

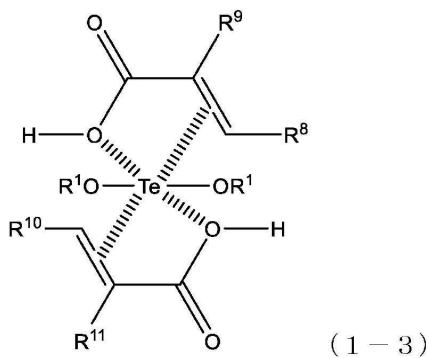
[0071] [화학식 1]



[0072]

[0073] (식(1-2) 중, R¹은, 식(1)의 것과 같은 정의이며, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, 및 R⁷은, 동일할 수도 상이할 수도 있고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기, 또는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알키닐기이다.)

[0074] [화학식 2]



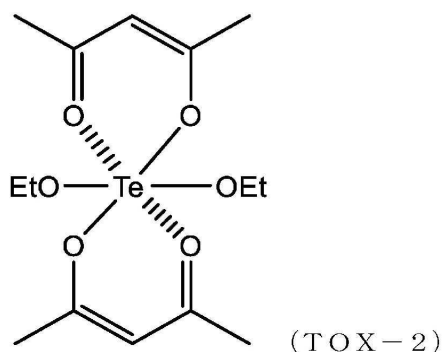
[0075]

[0076] (식(1-3) 중, R¹은, 식(1)의 것과 같은 정의이며, R⁹, 및 R¹¹은, 동일할 수도 상이할 수도 있고, 각각 독립적으로 수소원자, 또는 메틸기이며, R⁸, 및 R¹⁰은, 동일할 수도 상이할 수도 있고, 각각 독립적으로 수소원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 탄소수 3~20의 분지상 혹은 환상의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6~20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알케닐기, 또는, 치환 또는 비치환된 탄소수 2~20의 알키닐기이다.)

[0077] 본 실시형태에 있어서의 텔루륨함유 화합물로는, 특별히 한정되지 않으나, 이하의 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 식(TOX-1), 식(TOX-2), 식(TOX-3), 또는 식(TOX-4)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

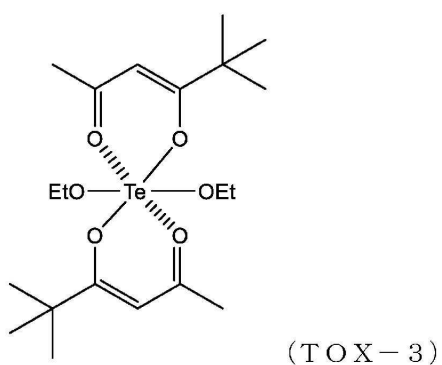
[0078] Te(OEt)₄ (TOX-1)

[0079] [화학식 3]



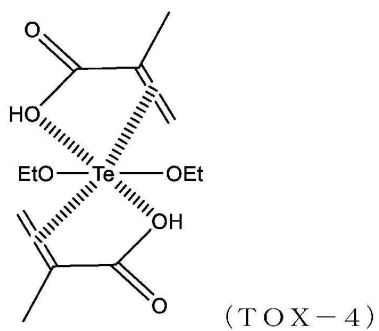
[0080]

[0081] [화학식 4]



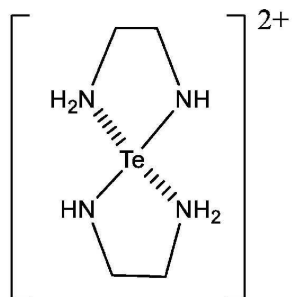
[0082]

[0083] [화학식 5]



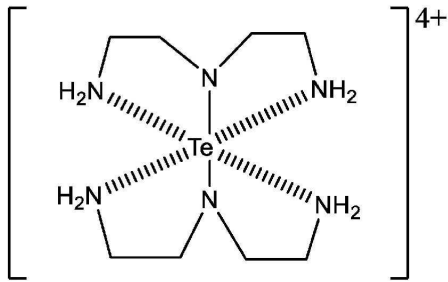
[0084]

[0085] [화학식 6]



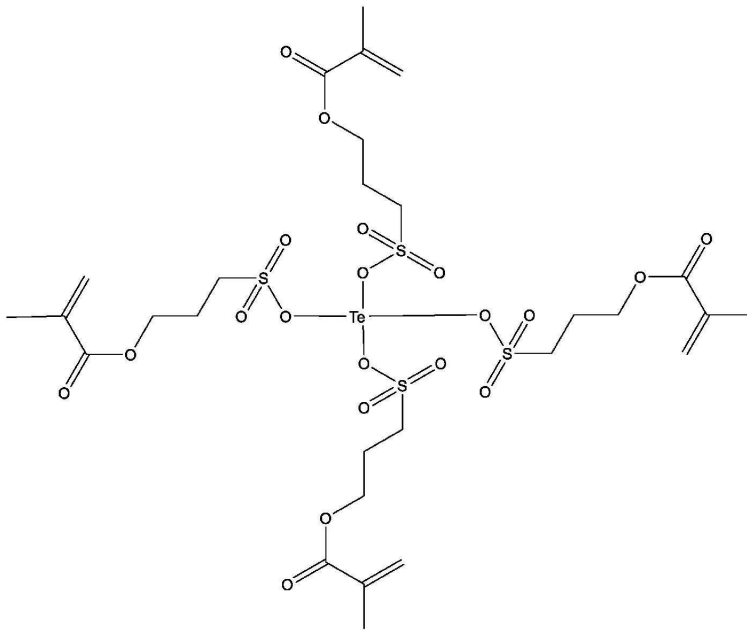
[0086]

[0087] [화학식 7]



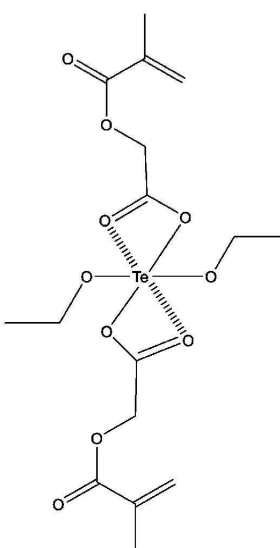
[0088]

[0089] [화학식 8]



[0090]

[0091] [화학식 9]



[0092]

[0093] (텔루륨함유 화합물의 제조방법)

[0094] 본 실시형태에 따른 텔루륨함유 화합물은, 예를 들어, 이하의 방법에 의해 얻어진다. 즉, 금속텔루륨, 또는 이

산화텔루륨을 염소가스 유통하에서 500℃ 정도로 가열시킴으로써, 사염화텔루륨을 얻는다. 다음에, 얻어진 사염화텔루륨과, 나트륨알콕사이드를 무촉매로, 빙랭하에서 반응시킴으로써, 식(1)에 있어서, x 가 0이며, y 가 1 이상인 알콕시텔루륨 화합물을 얻을 수 있다. 예를 들어, 상술의 식(TOX-1)로 표시되는 화합물(테트라에톡시텔루륨(IV))은, 사염화텔루륨과, 에탄올을 반응시킴으로써 얻어진다. 또한, 금속텔루륨을 양극에 이용한 전기분해에 의해서도 텔루륨 함유 화합물을 얻을 수 있다.

[0095] 본 실시형태에 있어서, OR^1 이외의 배위자인 L 은, 각종의 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 테트라하이드로푸란 등의 유기용매에 용해시킨 알콕시텔루륨 화합물 또는 금속텔루륨과, 테트라하이드로푸란 등의 유기용매에 용해시킨 배위자인 L 을 혼합교반하고, 유기용매를 제거함으로써, L 이 배위한 텔루륨 함유 화합물을 얻을 수 있다. 구체예를 이하에 나타낸다. 즉, 알콕시텔루륨 화합물로서, 테트라에톡시텔루륨(IV)(상술의 식(TOX-1)로 표시되는 화합물)을 이용하는 경우, 교반기, 냉각관 및 뷰렛을 구비한 내용적 100mL의 용기에, 20mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 테트라에톡시텔루륨(IV) 1.0g을 넣고, 5mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 아세트아세톤 0.5g을 추가로 첨가하고, 1시간 환류하여, 용매를 감압하에서 제거함으로써, 상술의 식(TOX-2)로 표시되는 화합물을 얻을 수 있다.

[0096] 또한, 예를 들어, 아텔루륨산나트륨수용액과 카르본산을 교반함으로써, 카르복실레이트가 배위한 텔루륨 화합물을 용이하게 생성한다.

[0097] (텔루륨 함유 화합물의 정제방법)

[0098] 본 실시형태의 텔루륨 함유 화합물은, 예를 들어, 이하의 공정을 포함하는 정제방법에 의해 정제할 수 있다. 정제방법은, 텔루륨 함유 화합물을, 물과 임의로 혼화되지 않는 유기용매를 포함하는 용매에 용해시켜 용액(A)을 얻는 공정과, 얻어진 용액(A)과 산성의 수용액을 접촉시켜, 텔루륨 함유 화합물 중의 불순물을 추출하는 제1 추출공정을 포함한다. 본 실시형태의 정제방법에 따르면, 상술한 특정의 구조를 갖는 텔루륨 함유 화합물에 불순물로서 포함될 수 있는 여러 가지 금속의 함유량을 효과적으로 저감할 수 있다.

[0099] 본 실시형태의 정제방법에서 사용하는 텔루륨 함유 화합물의 종류는 1종류일 수도 2종류 이상일 수도 있다.

[0100] 본 실시형태의 정제방법에서 사용되는 「물과 임의로 혼화되지 않는 유기용매」란, 물에 대하여 임의의 비율로 균일하게 혼화되지 않는 유기용매를 의미한다. 이러한 유기용매로는, 특별히 한정되지 않으나, 반도체제조 프로세스에 안전하게 적용할 수 있는 유기용매가 바람직하고, 구체적으로는, 실온하에 있어서의 물에 대한 용해도가 30% 미만인 유기용매이며, 보다 바람직하게는 20% 미만이며, 특히 바람직하게는 10% 미만인 유기용매가 바람직하다. 해당 유기용매의 사용량은, 사용하는 텔루륨 함유 화합물 100질량부에 대하여, 1~100질량부인 것이 바람직하다.

[0101] 물과 임의로 혼화되지 않는 유기용매의 구체예로는, 이하로 한정되지 않으나, 예를 들어, 디에틸에테르, 디소프로필에테르 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산 n -부틸, 아세트산이소아밀 등의 에스테르류; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에틸이소부틸케톤, 시클로헥사논(CHN), 시클로펜탄온, 2-헵탄온, 2-펜탄온 등의 케톤류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 글리콜에테르아세테이트류; n -헥산, n -헵탄 등의 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 염화메틸렌, 클로로포름 등의 할로젠화탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 톨루엔, 2-헵탄온, 시클로헥사논, 시클로펜탄온, 메틸이소부틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산에틸 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기용매가 바람직하고, 메틸이소부틸케톤, 아세트산에틸, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 보다 바람직하고, 메틸이소부틸케톤, 아세트산에틸이 보다 더욱 바람직하다. 메틸이소부틸케톤, 아세트산에틸 등은 텔루륨 함유 화합물의 포화용해도가 비교적 높고, 비점이 비교적 낮은 점에서, 공업적으로 용매를 유거하는 경우나 건조에 의해 제거하는 공정에서의 부하를 저감하는 것이 가능해진다. 이들 유기용매는 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 또한 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0102] 본 실시형태의 정제방법에서 사용되는 「산성의 수용액」으로는, 일반적으로 알려진 유기계 화합물 혹은 무기계 화합물을 물에 용해시킨 수용액 중에서 적당히 선택된다. 산성의 수용액은, 이하로 한정되지 않으나, 예를 들어, 염산, 황산, 질산, 인산 등의 무기산을 물에 용해시킨 무기산수용액, 또는, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 석신산, 푸마르산, 말레산, 주석산, 구연산, 메탄설폰산, 페놀설폰산, p -톨루엔설폰산, 트리플루오로아세트산 등의 유기산을 물에 용해시킨 유기산수용액을 들 수 있다. 이들 산성의 수용액은, 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 또한 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 이들 산성의 수용액 중에서도, 염산, 황산, 질산

및 인산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 무기산수용액, 또는, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 석신산, 푸마르산, 말레산, 주석산, 구연산, 메탄설폰산, 페놀설폰산, p-톨루엔설폰산 및 트리플루오로 아세트산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기산수용액인 것이 바람직하고, 황산, 질산, 및 아세트산, 옥살산, 주석산, 구연산 등의 카르본산의 수용액이 보다 바람직하고, 황산, 옥살산, 주석산, 구연산의 수용액이 더욱 바람직하고, 옥살산의 수용액이 보다 더욱 바람직하다. 옥살산, 주석산, 구연산 등의 다가카르본산은 금속이온에 배위하고, 킬레이트효과가 발생하므로, 보다 효과적으로 금속을 제거할 수 있는 경향이 있는 것으로 생각된다. 또한, 여기서 이용하는 물은, 본 실시형태의 정제방법의 목적에 따라, 금속함유량이 적은 물, 예를 들어 이온교환수 등을 이용하는 것이 바람직하다.

[0103] 본 실시형태의 정제방법에서 사용하는 산성의 수용액의 pH는 특별히 한정되지 않으나, 텔루륨 함유 화합물에 대한 영향을 고려하여, 수용액의 산성도를 조정하는 것이 바람직하다. 통상, 산성의 수용액의 pH범위는 0~5 정도이며, 바람직하게는 pH0~3 정도이다.

[0104] 본 실시형태의 정제방법에서 사용하는 산성의 수용액의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 금속제거를 위한 추출횟수를 저감하는 관점 및 전체의 액량을 고려하여 조작성을 확보하는 관점에서, 해당 사용량을 조정하는 것이 바람직하다. 상기 관점에서, 산성의 수용액의 사용량은, 상기 용액(A) 100질량%에 대하여, 바람직하게는 10~200질량%이며, 보다 바람직하게는 20~100질량%이다.

[0105] 본 실시형태의 정제방법에 있어서는, 상기와 같은 산성의 수용액과, 상술의 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상 및 물과 임의로 혼합되지 않는 유기용매를 포함하는 용액(A)을 접촉시킴으로써, 용액(A) 중의 상기 화합물로부터 금속분을 추출할 수 있다.

[0106] 물과 임의로 혼합되는 유기용매를 포함하면, 텔루륨 함유 화합물의 투입량을 증가시킬 수 있고, 또한 분액성이 향상되고, 높은 솔효율로 정제를 행할 수 있는 경향이 있다. 물과 임의로 혼합되는 유기용매를 첨가하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 미리 유기용매를 포함하는 용액에 첨가하는 방법, 미리 물 또는 산성의 수용액에 첨가하는 방법, 유기용매를 포함하는 용액과 물 또는 산성의 수용액을 접촉시킨 후에 첨가하는 방법 중 어느 것이어도 된다. 이들 중에서도, 미리 유기용매를 포함하는 용액에 첨가하는 방법이 조작의 작업성이나 투입량의 관리의 용이함의 점에서 바람직하다.

[0107] 본 실시형태의 정제방법에서 사용되는 물과 임의로 혼합되는 유기용매로는, 특별히 한정되지 않으나, 반도체 제조 프로세스에 안전하게 적용할 수 있는 유기용매가 바람직하다. 물과 임의로 혼합되는 유기용매의 사용량은, 용액상과 수상이 분리되는 범위이면 특별히 한정되지 않으나, 텔루륨 함유 화합물 100질량부에 대하여, 0.1~100질량부인 것이 바람직하고, 0.1~50질량부인 것이 보다 바람직하고, 0.1~20질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0108] 본 실시형태의 정제방법에 있어서 사용되는 물과 임의로 혼합되는 유기용매의 구체예로는, 이하로 한정되지 않으나, 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류; 아세톤, N-메틸피롤리돈 등의 케톤류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류 등의 지방족 탄화수소류를 들 수 있다. 이들 중에서도, N-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등이 바람직하고, N-메틸피롤리돈, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 보다 바람직하다. 이들 용매는 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 또한 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0109] 본 실시형태의 정제방법에 있어서, 용액(A)과 산성의 수용액과의 접촉시, 즉, 추출처리를 행할 때의 온도는, 바람직하게는 20~90℃이며, 보다 바람직하게는 30~80℃의 범위이다. 추출조작은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 용액(A)과 산성의 수용액을, 교반 등에 의해, 잘 혼합시킨 후, 얻어진 혼합용액을 정치함으로써 행해진다. 이에 따라, 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과, 유기용매를 포함하는 용액(A)에 포함되어 있던 금속분이 수상으로 이행한다. 또한, 본 조작에 의해, 용액(A)의 산성도가 저하되어, 텔루륨 함유 화합물의 변질을 억제할 수 있다.

[0110] 상기 혼합용액의 정치에 의해, 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액상과, 수상으로 분리되므로, 디캔테이션 등에 의해 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액상을 회수할 수 있다. 혼합용액을 정치하는 시간은 특별히 한정되지 않으나, 유기용매를 포함하는 용액상과 수상의 분리를 보다 양호하게 하는 관점에서, 해당 정치하는 시간을 조정하는 것이 바람직하다. 통상, 정치하는 시간은 1분간 이상이며, 바람직하게는 10분간 이상이며, 보다 바람직하게는 30분간 이상이다. 또한, 추출처리는 1회만이어도 상관없으나, 혼합, 정치, 분리라는 조작을 복수회 반복하여 행하는 것도 유효하다.

- [0111] 본 실시형태의 정제방법에 있어서, 상기 제1 추출공정 후, 상기 화합물을 포함하는 용액상을, 다시 물에 접촉시켜, 상기 화합물 중의 불순물을 추출하는 공정(제2 추출공정)을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 산성의 수용액을 이용하여 상기 추출처리를 행한 후에, 이 수용액으로부터 추출되고, 회수된 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액상을, 다시 물에 의한 추출처리에 제공하는 것이 바람직하다. 상기의 물에 의한 추출처리는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 상기 용액상과 물을, 교반 등에 의해, 잘 혼합시킨 후, 얻어진 혼합용액을, 정지함으로써 행할 수 있다. 해당 정지 후의 혼합용액은, 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액상과, 수상으로 분리되므로 디캔테이션 등에 의해 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액상을 회수할 수 있다. 또한, 여기서 이용되는 물은, 본 실시형태의 목적에 따라, 금속함유량이 적은 물, 예를 들어 이온교환수 등인 것이 바람직하다. 추출처리는 1회만이어도 상관없으나, 혼합, 정지, 분리라는 조작을 복수회 반복하여 행하는 것도 유효하다. 또한, 추출처리에 있어서의 양자의 사용비율이나, 온도, 시간 등의 조건은 특별히 한정되지 않으나, 앞선 산성의 수용액과의 접촉처리의 경우와 동일해도 상관없다.
- [0112] 이리 하여 얻어진 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액에 혼입할 수 있는 수분에 대해서는, 감압증류 등의 조작을 실시함으로써 용이하게 제거할 수 있다. 또한, 필요에 따라 상기 용액에 유기용매를 첨가하고, 텔루륨 함유 화합물의 농도를 임의의 농도로 조정할 수 있다.
- [0113] 얻어진 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상과 유기용매를 포함하는 용액으로부터, 상기 텔루륨 함유 화합물로부터 선택되는 1종 이상을 분리하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 감압제거, 재침전에 의한 분리, 및 그들의 조합 등, 공지의 방법으로 행할 수 있다. 필요에 따라, 농축조작, 여과조작, 원심분리조작, 건조조작 등의 공지의 처리를 행할 수 있다.
- [0114] 본 실시형태의 조성물은, 임의성분으로서, 용매, 산가교제, 산발생제, 산화산제어제 및 염기성 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 포함할 수도 있다.
- [0115] 본 실시형태의 조성물 중의 텔루륨 함유 화합물의 함유량은, 도포성 및 품질안정성의 관점에서, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 고형분 100질량% 중, 0.1~100질량%인 것이 바람직하고, 0.5~50질량%인 것이 보다 바람직하고, 3.0~50질량%인 것이 더욱 바람직하고, 10~50질량%인 것이 보다 더욱 바람직하고, 20~50질량%인 것이 더욱더 바람직하다.
- [0116] 본 실시형태의 조성물 중의 텔루륨 함유 화합물의 함유량은, 도포성 및 품질안정성의 관점에서, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전체질량 중, 0.1~30질량%인 것이 바람직하고, 0.5~15질량%인 것이 보다 바람직하고, 1.0~10질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0117] <용매>
- [0118] 본 실시형태의 조성물은, 안전용매에 대한 용해성이 우수하므로, 용매(특히 안전용매)를 포함시킬 수 있다. 여기서 말하는 안전용매란, 인체에 대한 유해성이 낮은 용매를 의미한다. 안전용매로는, 예를 들어 시클로헥사논(CHN), 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 유산에틸(EL), 하이드록시이소부티르산메틸(HBM) 등을 들 수 있다.
- [0119] 본 실시형태의 조성물(예를 들어, 레지스트용 조성물)은, 용매를 함유하는 것이 바람직하다. 용매로는, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에틸렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 유산메틸, 유산에틸, 유산n-프로필, 유산n-부틸, 유산n-아밀 등의 유산에스테르류; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산n-아밀, 아세트산n-헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 지방족 카르복시에스테르류; 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산부틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시-3-메틸프로피온산부틸, 3-메톡시-3-메틸부티르산부틸, 아세토아세트산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸 등의 다른 에스테르류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 시클로펜탄온(CPN), 시클로헥사논(CHN) 등의 케톤류; N,N-디메틸포름아미드, N-

메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류; γ -락톤 등의 락톤류 등을 들 수 있는데, 특별히 한정되지는 않는다. 이들 용매는, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0120] 상기 용매 중에서, 안전성의 점에서, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 하이드록시이소부티르산메틸, 및 아니솔로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[0121] 용매의 함유량은, 특별히 한정되지 않으나, 용해성 및 성막성의 관점에서, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전체고형분 100질량부에 대하여, 100~10,000질량부인 것이 바람직하고, 200~5,000질량부인 것이 보다 바람직하고, 200~1,000질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0122] <산가교제>

[0123] 본 실시형태의 조성물은, 인터믹싱을 억제하는 등의 관점에서, 산가교제를 함유하는 것이 바람직하다. 산가교제로는, 예를 들어, 멜라민 화합물, 에폭시 화합물, 구아나민 화합물, 글리콜우릴 화합물, 우레아 화합물, 티오에폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물, 아지드 화합물, 알케닐에테르기 등의 2중결합을 포함하는 화합물을 들 수 있고, 이들 화합물은, 메틸올기, 알콕시메틸기, 및 아실옥시메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기를 치환기(가교성기)로서 가질 수도 있다. 한편, 이들 산가교제는, 1종을 단독으로, 2종 이상을 조합하여 이용된다.

[0124] 상기 산가교제의 구체예로는, 예를 들어, 국제공개 W02013/024779호에 있어서, 산가교제로서 기재되어 있는 화합물을 들 수 있다.

[0125] 본 실시형태의 조성물에 있어서, 산가교제의 함유량은, 특별히 한정되지 않으나, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 전체고형분 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~40질량부이다. 상술의 바람직한 범위로 함으로써, 레지스트층과의 믹싱현상의 발생이 억제되는 경향이 있으며, 또한, 반사방지효과가 높아지고, 가교 후의 막형성성이 높아지는 경향이 있다.

[0126] <산발생제>

[0127] 본 실시형태의 조성물은, 열에 의한 가교반응을 더욱 촉진시키는 관점에서, 산발생제를 함유하는 것이 바람직하다. 산발생제로는, 열분해에 의해 산을 발생시키는 화합물일 수도 있고, 광조사에 의해 산을 발생시키는 화합물일 수도 있다.

[0128] 산발생제로는, 예를 들어, 국제공개 W02013/024779호에 있어서, 산발생제로서 기재된 화합물이 이용된다.

[0129] 본 실시형태의 조성물에 있어서, 산발생제의 함유량은, 특별히 한정되지 않으나, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전체고형분 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~40질량부이다. 함유량이 상기 범위 내임으로써, 산발생량이 많아져 가교반응이 높아지는 경향이 있으며, 레지스트층과의 믹싱현상의 발생이 억제되는 경향이 있다.

[0130] <산화산제어제>

[0131] 본 실시형태의 조성물은, 방사선조사에 의해 산발생제로부터 발생한 산의 레지스트막 중에 있어서의 확산을 제어하여, 미노광영역에서의 바람직하지 않은 화학반응을 저지하는 관점에서, 산화산제어제를 함유하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 조성물이 산화산제어제를 함유함으로써, 해당 조성물의 저장안정성이 보다 한층 향상되는 경향이 있다. 또한, 해상도가 보다 한층 향상됨과 함께, 방사선조사 전의 거치시간, 방사선조사 후의 거치시간의 변동에 따른 레지스트 패턴의 선폭변화를 보다 한층 억제할 수 있어, 프로세스안정성이 보다 한층 우수한 것이 되는 경향이 있다.

[0132] 산화산제어제는, 예를 들어, 질소원자를 함유하는 염기성 화합물, 염기성 설포늄 화합물, 염기성 요오도늄 화합물 등의 방사선분해성 염기성 화합물을 함유한다. 보다 상세하게는, 방사선분해성 염기성 화합물로는, 국제공개 2013/024778호의 단락 0128~0141에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있다. 이들 방사선분해성 염기성 화합물은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0133] 본 실시형태의 조성물 중의 산화산제어제의 함유량은, 고형분량 100질량부에 대하여, 0.1~50질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5~40질량부이다. 함유량이 상기 범위 내임으로써, 화학반응이 적정하게 진행되는 경향이 있다.

[0134] <용해제어제>

[0135] 본 실시형태의 조성물은, 용해제어제를 함유하고 있을 수도 있다. 용해제어제는, 텔루륨함유 화합물이 현상액에 대한 용해성이 지나치게 높은 경우에, 그 용해성을 제어하여 현상시의 용해속도를 적당히 감소시키는 작용을 갖는 성분이다. 이러한 용해제어제로는, 광학부품의 소성, 가열, 현상 등의 공정에 있어서 화학변화하지 않는 것이 바람직하다.

[0136] 용해제어제는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 페난트렌, 안트라센, 아세나프텐 등의 방향족 탄화수소류; 아세토펜, 벤조페논, 페닐나프틸케톤 등의 케톤류; 메틸페닐설폰, 디페닐설폰, 디나프틸설폰 등의 설폰류 등을 들 수 있다. 이들 용해제어제는, 단독으로 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0137] 용해제어제의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 사용하는 텔루륨함유 화합물의 종류에 따라 적당히 조절되는데, 고형성분의 전체질량의 0~49질량%가 바람직하고, 0질량%가 특히 바람직하다. 용해제어제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 0.1~5질량%가 보다 바람직하고, 0.5~1질량%가 더욱 바람직하다.

[0138] <증감제>

[0139] 본 실시형태의 조성물은, 증감제를 함유하고 있을 수도 있다. 증감제는, 조사된 방사선의 에너지를 흡수하여, 그 에너지를 산발생제(C)에 전달하고, 그로 인해 산의 생성량을 증가시키는 작용을 갖고, 레지스트 하층막 형성 조성물의 외관의 경화성을 향상시키는 성분이다. 이러한 증감제는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 벤조페논류, 비아세틸류, 피렌류, 페노티아진류, 플루오렌류 등을 들 수 있다. 이들 증감제는, 단독으로 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 증감제의 함유량은, 사용하는 텔루륨함유 화합물의 종류에 따라 적당히 조절되는데, 고형성분의 전체질량의 0~49질량%가 바람직하고, 0질량%가 특히 바람직하다. 증감제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 0.1~5질량%가 보다 바람직하고, 0.5~1질량%가 더욱 바람직하다.

[0140] <중합개시제>

[0141] 본 실시형태의 조성물은, 경화성의 향상의 관점에서, 중합개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 중합개시제는, 노광에 의해 상기 텔루륨함유 화합물, 및 후술의 수지로부터 선택되는 1개 이상의 성분의 중합반응을 개시시키는 것이라면 한정되지 않고, 공지의 중합개시제를 함유할 수 있다. 중합개시제의 예로는, 한정되는 것은 아니나, 광라디칼 중합개시제, 광양이온 중합개시제, 광음이온 중합개시제를 들 수 있고, 반응성의 관점에서, 광라디칼 중합개시제가 바람직하다.

[0142] 광라디칼 중합개시제의 예로는, 한정되는 것은 아니나, 알킬페논계, 아실포스신옥사이드계, 옥시페닐아세트산에스테르계를 들 수 있고, 반응성의 관점에서, 알킬페논계가 바람직하고, 용이입수성의 관점에서, 1-하이드록시시클로헥실-페닐케톤(BASF사제 품명 이르가큐어 184), 2,2-디메톡시-2-페닐아세트페논(BASF사제 품명: 이르가큐어 651), 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판온(BASF사제 품명: 이르가큐어 1173)이 바람직하다.

[0143] 본 실시형태의 조성물 중, 중합개시제의 함유량은, 텔루륨함유 화합물, 및 수지의 전체질량 100질량부에 대하여, 0.1~20질량부가 바람직하고, 0.3~20질량부가 보다 바람직하고, 0.5~10질량부가 더욱 바람직하다.

[0144] <염기성 화합물>

[0145] 나아가, 본 실시형태의 조성물은, 보존안정성을 향상시키는 등의 관점에서, 염기성 화합물을 함유하고 있을 수도 있다.

[0146] 염기성 화합물은, 산발생제로부터 미량으로 발생한 산이 가교반응을 진행시키는 것을 방지하기 위한, 산에 대한 완충의 역할을 한다. 이러한 염기성 화합물로는, 예를 들어, 제1급, 제2급 또는 제3급의 지방족 아민류, 혼성 아민류, 방향족 아민류, 복소환아민류, 카르복실기를 갖는 함질소 화합물, 설폰닐기를 갖는 함질소 화합물, 수산기를 갖는 함질소 화합물, 하이드록시페닐기를 갖는 함질소 화합물, 알코올성 함질소 화합물, 아미드유도체, 이미드유도체 등을 들 수 있다. 염기성 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 국제공개 WO2013/024779호에 염기성 화합물로서 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0147] 본 실시형태의 조성물에 있어서, 염기성 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않으나, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전체고형분 100질량부에 대하여, 0.001~2질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~1질량부이다. 상술의 바람직한 범위로 함으로써, 가교반응을 과도하게 손상시키는 일 없이 보존안정성이 높아지는 경향이 있다.

- [0148] <수지>
- [0149] 본 실시형태의 조성물은, 열경화성의 부어나 흡광도를 컨트롤하는 목적으로, 상기 텔루륨 함유 화합물 이외에, 리소그래피용 재료(특히 레지스트재료) 등의 레지스트 하층막 형성용 재료로서 이용되는 수지를 함유할 수도 있다. 본 명세서에 말하는 「수지」는, 상기 텔루륨 함유 화합물, 후술하는 용매, 산발생제, 산가교제, 산화산제, 중합개시제, 및 기타 성분을 제외하는 막형성성분을 말하고, 저분자량의 화합물도 포함하는 개념을 말한다.
- [0150] 이러한 수지로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 나프톨수지, 자일렌수지나프톨변성수지, 나프탈렌수지가 페놀류(예를 들어, 페놀, 나프톨 등)에 의해 변성된 페놀변성수지, 나프탈렌포름알데히드수지가 페놀류(예를 들어, 페놀, 나프톨 등)에 의해 변성된 변성수지, 폴리하이드록시스티렌, 디시클로펜타디엔수지, 노볼락수지, (메트)아크릴레이트, 디메타크릴레이트, 트리메타크릴레이트, 테트라메타크릴레이트, 비닐나프탈렌, 폴리아세나프탈렌 등의 나프탈렌환, 페난트렌퀴논, 플루오렌 등의 비페닐환, 티오펜, 인텐 등의 헤테로원자를 갖는 복소환을 포함하는 수지나 방향족환을 포함하지 않는 수지; 로진계 수지, 시클로텍스트린, 아다만탄(폴리)올, 트리시클로데칸(폴리)올 및 그들의 유도체 등의 지환구조를 포함하는 수지 또는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 수지는, 본 발명의 작용효과를 보다 유효하고 확실히 나타내는 관점에서, 나프톨수지, 자일렌포름알데히드수지의 나프톨변성수지, 및 나프탈렌포름알데히드수지의 페놀변성수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 나프탈렌포름알데히드수지의 페놀변성수지인 것이 보다 바람직하다.
- [0151] 수지의 수평균분자량(Mn)은, 300~3,500이 바람직하고, 300~3,000이 바람직하고, 500~2,000이 더욱 바람직하다.
- [0152] 수지의 중량평균분자량(Mw)은, 500~20,000이 바람직하고, 800~10,000이 보다 바람직하고, 1,000~8,000이 더욱 바람직하다.
- [0153] 수지의 분산도(Mw/Mn)는, 1.0~5.0이 바람직하고, 1.2~4.0이 보다 바람직하고, 1.5~3.0이 더욱 바람직하다.
- [0154] 상술의 수평균분자량(Mn), 중량평균분자량(Mw) 및 분산도(Mw/Mn)는, 겔침투크로마토그래피(GPC) 분석에 의해, 폴리스티렌환산으로 구할 수 있다. 이들의 측정방법은, 보다 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 따른다.
- [0155] 수지의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 본 실시형태의 텔루륨 함유 화합물의 총량 100질량부에 대하여, 1000질량부 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 500질량부 이하, 더욱 바람직하게는 200질량부 이하, 특히 바람직하게는 100질량부 이하이다. 또한, 수지가 포함되는 경우, 수지의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 본 실시형태의 텔루륨 함유 화합물의 총량 100질량부에 대하여, 10질량부 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30질량부 이상, 더욱 바람직하게는 50질량부 이상, 특히 바람직하게는 80질량부 이상이다.
- [0156] 나아가, 본 실시형태의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 공지의 첨가제를 함유하고 있을 수도 있다. 상기 공지의 첨가제로는, 이하로 한정되지 않으나, 예를 들어, 경화촉매, 자외선흡수제, 계면활성제, 착색제, 비이온계 계면활성제를 들 수 있다.
- [0157] [리소그래피용 레지스트 하층막]
- [0158] 본 실시형태의 리소그래피용 레지스트 하층막(이하, 「레지스트 하층막」이라고도 한다)은, 본 실시형태의 레지스트 하층막 형성용 조성물로부터 형성된다. 본 실시형태의 리소그래피용 레지스트 하층막은, 후술하는 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0159] [패턴 형성방법]
- [0160] 본 실시형태의 후술하는 패턴 형성방법에 의해 형성된 패턴은, 예를 들어, 레지스트 패턴이나 회로 패턴으로서 이용된다.
- [0161] 또한, 본 실시형태의 제1의 패턴 형성방법은, 기판 상에, 본 실시형태의 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(A-1공정)과, 레지스트 하층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(A-2공정)과, A-2공정에 있어서 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성한 후, 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상을 행하는 공정(A-3공정)을 갖는다. 한편, 「포토레지스트층」이란, 레지스트층의 최외층, 즉 레지스트층 중 가장 표층(기판과는 반대측)에 마련되는 층을 의미한다.
- [0162] 나아가, 본 실시형태의 제2의 패턴 형성방법은, 본 실시형태의 조성물을 이용하여 기판 상에 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1공정)과, 레지스트 하층막 상에, 레지스트 중간층막 재료(예를 들어, 규소함유 레지스트층)를 이용하여 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2공정)과, 상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레

지스트층을 형성하는 공정(B-3공정)과, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4공정)과, 상기 레지스트 패턴을 에칭마스크로 하여 상기 레지스트 중간층막을 에칭함으로써 중간층막패턴을 형성하는 공정(B-5공정)과, 중간층막패턴을 에칭마스크로 하여 상기 레지스트 하층막을 에칭함으로써 하층막패턴을 형성하는 공정(B-6공정)과, 하층막패턴을 에칭마스크로 하여 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-7공정)을 갖는다.

[0163] 본 실시형태의 레지스트 하층막은, 본 실시형태의 조성물로부터 형성되는 것이면, 그 형성방법은 특별히 한정되지 않고, 공지의 수법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 본 실시형태의 조성물을 스핀코트, 스크린인쇄 등의 공지의 도포법, 인쇄법 등으로 기판 상에 부여한 후, 용매를 휘발시키는 등 하여 제거함으로써, 레지스트 하층막을 형성할 수 있다.

[0164] 레지스트 하층막의 형성시에는, 상층레지스트(예를 들어, 포토레지스트층이나 레지스트 중간층막)와의 믹싱현상의 발생을 억제함과 함께 가교반응을 촉진시키기 위해, 베이커처리를 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 베이커온도는, 특별히 한정되지 않으나, 80~450℃의 범위내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200~400℃이다. 또한, 베이커시간도, 특별히 한정되지 않으나, 10초간~300초간의 범위내인 것이 바람직하다. 한편, 레지스트 하층막의 두께는, 요구성능에 따라 적당히 선정할 수 있고, 특별히 한정되지 않으나, 통상, 30~20,000nm 정도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~15,000nm로 하는 것이 바람직하다.

[0165] 기판 상에 레지스트 하층막을 제작한 후, 포토레지스트층과 레지스트 하층막의 사이에 레지스트 중간층막을 마련할 수 있다. 예를 들어, 2층프로세스의 경우는 레지스트 하층막의 위에 규소함유 레지스트층 또는 통상의 탄화수소로 이루어지는 단층레지스트 등을 레지스트 중간층막으로서 마련할 수 있다. 또한, 예를 들어, 3층프로세스의 경우는, 레지스트 중간층막과 포토레지스트층의 사이에 규소함유 중간층, 다시 그 위에 규소를 포함하지 않는 단층레지스트층을 제작하는 것이 바람직하다. 이들 포토레지스트층, 레지스트 중간층막, 및 이들 층 사이에 마련되는 레지스트층을 형성하기 위한 포토레지스트재료로는 공지의 것을 사용할 수 있다.

[0166] 예를 들어, 2층프로세스용의 규소함유 레지스트재료로는, 산소가스에칭내성의 관점에서, 베이스폴리머로서 폴리실세스퀴옥산유도체 또는 비닐실란유도체 등의 규소원자함유 폴리머를 사용하고, 나아가 유기용매, 산발생제, 필요에 따라 염기성 화합물 등을 포함하는 포지티브형의 포토레지스트재료가 바람직하게 이용된다. 여기서 규소원자함유 폴리머로는, 이러한 레지스트재료에 있어서 이용되고 있는 공지의 폴리머를 사용할 수 있다.

[0167] 또한, 예를 들어, 3층프로세스용의 규소함유 중간층으로는 폴리실세스퀴옥산베이스의 중간층이 바람직하게 이용된다. 레지스트 중간층막에 반사방지막으로서 효과를 구비함으로써, 효과적으로 반사를 억제할 수 있는 경향이 있다. 예를 들어, 193nm 노광용 프로세스에 있어서, 레지스트 하층막으로서 방향족기를 많이 포함하고 기판에 청내성이 높은 재료를 이용하면, k값이 높아지고, 기판반사가 높아지는 경향이 있는데, 레지스트 중간층막으로 반사를 억제함으로써, 기판반사를 0.5% 이하로 할 수 있다. 이러한 반사방지효과가 있는 중간층으로는, 이하로 한정되지 않으나, 193nm 노광용으로는 페닐기 또는 규소-규소결합을 갖는 흡광기가 도입된, 산 혹은 열로 가교하는 폴리실세스퀴옥산이 바람직하게 이용된다.

[0168] 또한, Chemical Vapour Deposition(CVD)법으로 형성한 레지스트 중간층막을 이용할 수도 있다. CVD법으로 제작한 반사방지막으로서의 효과가 높은 중간층으로는, 이하로 한정되지 않으나, 예를 들어, SiON막이 알려져 있다. 일반적으로는, CVD법보다 스핀코트법이나 스크린인쇄 등의 습식 프로세스에 의한 레지스트 중간층막의 형성이, 간편하고 비용적인 메리트가 있다. 한편, 3층프로세스에 있어서의 상층레지스트는, 포지티브형이거나 네가티브형이거나 어느 쪽이어도 되고, 또한, 통상 이용되고 있는 단층레지스트와 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0169] 나아가, 본 실시형태의 레지스트 하층막은, 통상의 단층레지스트용의 반사방지막 혹은 패턴무너짐억제를 위한 하지재로서 이용할 수도 있다. 본 실시형태의 레지스트 하층막은, 하지가공을 위한 에칭내성이 우수하므로, 하지가공을 위한 하드마스크로서의 기능도 기대할 수 있다.

[0170] 상술한 공지의 포토레지스트재료에 의해 레지스트층을 형성하는 경우에 있어서는, 상기 레지스트 하층막을 형성하는 경우와 마찬가지로, 스핀코트법이나 스크린인쇄 등의 습식 프로세스가 바람직하게 이용된다. 또한, 레지스트재료를 스핀코트법 등으로 도포한 후, 통상, 프리베이크가 행해지는데, 이 프리베이크는, 베이커온도 80~180℃, 및, 베이커시간 10초간~300초간의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 그 후, 상법에 따라서, 노광을 행하고, 포스트익스포저베이킹(PEB), 현상을 행함으로써, 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 한편, 각 레지스트막의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 일반적으로는, 30nm~500nm가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50nm~400nm이다.

- [0171] 또한, 노광광은, 사용하는 포토레지스트재료에 따라 적당히 선택하여 이용하면 된다. 일반적으로는, 파장 300nm 이하의 고에너지선, 구체적으로는 248nm, 193nm, 157nm의 엑시머레이저, 3~20nm의 연X선, 전자빔, X선 등을 들 수 있다.
- [0172] 상술의 방법에 의해 형성되는 레지스트 패턴은, 본 실시형태의 레지스트 하층막에 의해 패턴무너짐이 억제된 것이 된다. 그 때문에, 본 실시형태의 레지스트 하층막을 이용함으로써, 보다 미세한 패턴을 얻을 수 있고, 또한, 그 레지스트 패턴을 얻기 위해 필요한 노광량을 저하시킬 수 있다.
- [0173] 다음에, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭을 행한다. 2층프로세스에 있어서의 레지스트 하층막의 에칭으로는, 가스에칭이 바람직하게 이용된다. 가스에칭으로는, 산소가스를 이용한 에칭이 호적하다. 산소가스에 더하여, He, Ar 등의 불활성가스나, CO, CO₂, NH₃, SO₂, N₂, NO₂, H₂가스를 첨가하는 것도 가능하다. 또한, 산소가스를 이용하지 않고, CO, CO₂, NH₃, N₂, NO₂, H₂가스만으로 가스에칭을 행할 수도 있다. 특히 후자의 가스는, 패턴측벽의 언더컷방지를 위한 측벽보호를 위해 바람직하게 이용된다.
- [0174] 한편, 3층프로세스에 있어서의 중간층(포토레지스트층과 레지스트 하층막의 사이에 위치하는 층)의 에칭에 있어서도, 가스에칭이 바람직하게 이용된다. 가스에칭으로는, 상술의 2층프로세스에 있어서 설명한 것과 동일한 것이 적용가능하다. 특히, 3층프로세스에 있어서의 중간층의 가공은, 프론계의 가스를 이용하여 레지스트 패턴을 마스크로 하여 행하는 것이 바람직하다. 그 후, 상술한 바와 같이 중간층패턴을 마스크로 하여, 예를 들어 산소가스에칭을 행함으로써, 레지스트 하층막의 가공을 행할 수 있다.
- [0175] 여기서, 중간층으로서 무기하드마스크 중간층막을 형성하는 경우는, CVD법이나 ALD법 등으로, 규소산화막, 규소 질화막, 규소산화질화막(SiON막)이 형성된다. 질화막의 형성방법으로는, 이하로 한정되지 않으나, 예를 들어, 일본특허공개 2002-334869호 공보, W02004/066377에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 이러한 중간층막의 위에 직접 포토레지스트막을 형성할 수 있는데, 중간층막의 위에 유기반사방지막(BARC)을 스펀코트로 형성하고, 그 위에 포토레지스트막을 형성할 수도 있다.
- [0176] 중간층으로서, 폴리실세스퀴옥산베이스의 중간층도 바람직하게 이용된다. 레지스트중간막에 반사방지막으로서 효과를 갖게 함으로써, 효과적으로 반사를 억제할 수 있는 경향이 있다. 폴리실세스퀴옥산베이스의 중간층의 구체적인 재료에 대해서는, 이하로 한정되지 않으나, 예를 들어, 일본특허공개 2007-226170호, 일본특허공개 2007-226204호에 기재된 것을 이용할 수 있다.
- [0177] 또한, 기관의 에칭도, 상법에 따라 행할 수 있고, 예를 들어, 기관이 SiO₂, SiN이면 프론계 가스를 주체로 한 에칭, p-Si나 Al, W일 때는 염소계, 브롬계 가스를 주체로 한 에칭을 행할 수 있다. 기관을 프론계 가스로 에칭하는 경우, 2층레지스트 프로세스의 규소함유 레지스트와 3층프로세스의 규소함유 중간층은, 기관가공과 동시에 박리된다. 한편, 염소계 혹은 브롬계 가스로 기관을 에칭한 경우는, 규소함유 레지스트층 또는 규소함유 중간층의 박리가 별도 행해지고, 일반적으로는, 기관가공 후에 프론계 가스에 의한 드라이에칭박리가 행해진다.
- [0178] 본 실시형태의 레지스트 하층막은, 이들 기관의 에칭내성이 우수하다. 한편, 기관으로는, 공지의 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않으나, Si, α-Si, p-Si, SiO₂, SiN, SiON, W, TiN, Al 등을 들 수 있다. 또한, 기관은, 기재(지지체) 상에 피가공막(피가공기관)을 갖는 적층체일 수도 있다. 이러한 피가공막으로는, Si, SiO₂, SiON, SiN, p-Si, α-Si, W, W-Si, Al, Cu, Al-Si 등 여러 가지 Low-k막 및 그의 스토퍼막 등을 들 수 있고, 통상, 기재(지지체)와는 상이한 재질의 것이 이용된다. 한편, 가공대상이 되는 기관 혹은 피가공막의 두께는, 특별히 한정되지 않으나, 통상, 50nm~10,000nm 정도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75nm~5,000nm이다.
- [0179] 본 실시형태의 레지스트 하층막은 단차를 갖는 기관에 대한 매립평탄성이 우수하다. 매립평탄성의 평가방법으로는, 공지의 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있고, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 단차를 갖는 실리콘제 기관 상에 소정의 농도로 조정한 각 화합물의 용액을 스펀코트에 의해 도포하고, 110℃에서 90초간의 용매 제거건조를 행하고, 소정의 두께가 되도록 텔루륨함유 하층막을 형성한 후, 240~300℃ 정도의 온도에서 소정시간 베이킹 후의 라인&스페이스영역과 패턴이 없는 개방영역과의 하층막두께의 차(ΔT)를 엘립소미터에 의해 측정함으로써, 단차기관에 대한 매립평탄성을 평가할 수 있다.
- [0180] **실시예**
- [0181] 이하, 본 발명을 제조예 및 실시예에 의해 더욱 상세히 설명하나, 본 발명은, 이들 예에 의해 전혀 한정되지 않

는다.

- [0182] [측정방법]
- [0183] (화합물의 구조)
- [0184] 화합물의 구조는, 특별히 언급하지 않는 한, Bruker.inc사제 「Advance600II spectrometer」를 이용하여, 이하의 조건에 의한 ^1H -NMR측정에 의해 평가하였다.
- [0185] 주파수: 400MHz
- [0186] 용매: d6-DMSO
- [0187] 내부표준: 테트라메틸실란(TMS)
- [0188] 측정온도: 23℃
- [0189] (분자량)
- [0190] LC-MS분석에 의해, Water.inc사제 「Acquity UPLC/MALDI-Synapt HDMS」를 이용하여 측정하였다.
- [0191] (중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 및 분산도(Mw/Mn))
- [0192] 겔침투크로마토그래피(GPC)분석에 의해, 폴리스티렌환산의 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 및 분산도(Mw/Mn)를 구하였다.
- [0193] 장치: 쇼와덴코(주)제 「Shodex GPC-101형」
- [0194] 칼럼: 쇼와덴코(주)제 「KF-80M」×3
- [0195] 용리액: 테트라하이드로푸란(이하 「THF」라고도 한다)
- [0196] 유속: 1mL/min
- [0197] 온도: 40℃
- [0198] (용해성)
- [0199] 얻어진 화합물의 안전용매(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA))에 대한 용해성을 이하와 같이 평가하였다. 화합물을 시험관에 칭량하고, PGMEA를 소정의 농도가 되도록 첨가하였다. 다음에, 초음파세정기에 의해 23℃에서 30분간 초음파를 가하고, 그 후의 액의 상태를 육안으로 관찰하고, 완전히 용해된 농도(질량%)를 용해량으로 하였다. 얻어진 용해량에 기초하여, 하기의 평가기준에 따라 화합물의 안전용매에 대한 용해성을 평가하였다.
- [0200] <평가기준>
- [0201] A: 용해량이 5.0질량% 이상이였다.
- [0202] B: 용해량이 3.0질량% 이상 5.0질량% 미만이었다.
- [0203] C: 용해량이 3.0질량% 미만이었다.
- [0204] [제조예 1] CR-1의 합성
- [0205] 덤로스냉각관, 온도계 및 교반날개를 구비하고, 바닥탈부착이 가능한 내용적 10L의 4개구 플라스크를 준비하였다. 이 4개구 플라스크에, 질소기류 중, 1,5-디메틸나프탈렌 1.09kg(7mol, 미쯔비시가스화학(주)제), 40질량% 포르말린수용액 2.1kg(포름알데히드로서 28mol, 미쯔비시가스화학(주)제) 및 98질량% 황산(관동화학(주)제) 0.97mL를 투입하고, 상압하, 100℃에서 환류시키면서 7시간 반응시켰다. 그 후, 회석용매로서 에틸벤젠(와코순약공업(주)제, 시약특급) 1.8kg을 반응액에 첨가하고, 정치 후, 하상의 수상을 제거하였다. 나아가, 중화 및 수세를 행하고, 에틸벤젠 및 미반응의 1,5-디메틸나프탈렌을 감압하에서 유거함으로써, 담갈색 고체의 디메틸나프탈렌포름알데히드수지 1.25kg을 얻었다. 얻어진 디메틸나프탈렌포름알데히드의 분자량은, Mn: 562, Mw: 1168, Mw/Mn: 2.08이었다.
- [0206] 계속해서, 덤로스냉각관, 온도계 및 교반날개를 구비한 내용적 0.5L의 4개구 플라스크를 준비하였다. 이 4개구 플라스크에, 질소기류하에서, 상술한 바와 같이 얻어진 디메틸나프탈렌포름알데히드수지 100g(0.51mol)과 파라

톨루엔설푼산 0.05g을 투입하고, 190℃까지 승온시켜 2시간 가열한 후, 교반하였다. 그 후, 다시 1-나프톨 52.0g(0.36mol)을 첨가하고, 220℃까지 승온시켜 2시간 반응시켰다. 용제회식 후, 중화 및 수세를 행하고, 용제를 감압하에서 제거함으로써, 흑갈색 고체의 변성수지(CR-1) 126.1g을 얻었다.

[0207] 얻어진 수지(CR-1)는, Mn: 885, Mw: 2220, Mw/Mn: 2.51이었다. 얻어진 수지(CR-1)의 PGMEA에 대한 용해성을, 상술의 화합물의 용해성의 평가방법에 따라서 평가한 결과, 「A」였다.

[0208] [제조예 2] TOX-2의 합성

[0209] 교반기, 냉각관, 및 뷰렛을 구비한 내용적 100mL의 용기에, 20mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 테트라에톡시텔루륨(IV)(알파아에사(주)제품, 순도 85%) 1.0g(2.8mmol)을 넣고, 5mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 아세틸아세톤 0.6g(6.0mmol)을 추가로 첨가하였다. 1시간 환류시킨 후, 용매를 감압유거함으로써, 이하의 식(TOX-2)로 표시되는 화합물 0.6g을 얻었다.

[0210] 반응 전후의 $^1\text{H-NMR}$ 의 케미칼시프트로부터, 식(TOX-2)로 표시되는 화합물이 얻어진 것을 확인하였다.

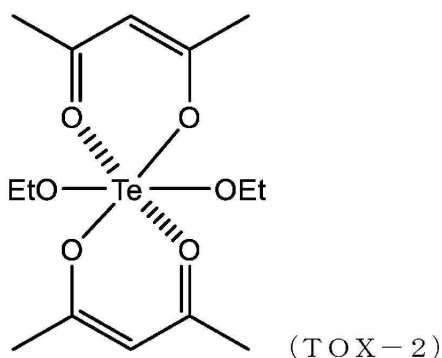
표 1

표 1

배위자	프로톤	케미칼시프트 (ppm)	
		반응전	반응후
아세틸아세톤	-CH ₃	2. 2	2. 3
	-CH ₂ - (케토형)	3. 6	관측되지 않음
	-CH= (에놀형)	5. 5	5. 4
	-OH (에놀형)	1 5. 8	관측되지 않음

[0211]

[0212] [화학식 10]



[0213]

[0214] [제조예 3] TOX-3의 합성

[0215] 교반기, 냉각관, 및 뷰렛을 구비한 내용적 100mL의 용기에, 20mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 테트라에톡시텔루륨(IV)(알파아에사(주)제품, 순도 85%) 1.0g(2.8mmol)을 넣고, 5mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 2,2-디메틸-3,5-헥산디온 0.8g(5.6mmol)을 추가로 첨가하였다. 1시간 환류시킨 후, 용매를 감압유거함으로써, 이하의 식(TOX-3)으로 표시되는 화합물 0.7g을 얻었다.

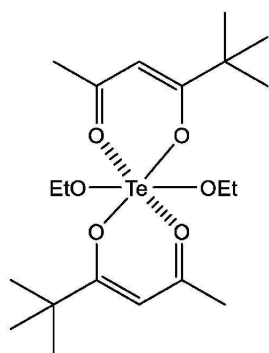
[0216] 반응 전후의 $^1\text{H-NMR}$ 의 케미칼시프트로부터, 식(TOX-3)으로 표시되는 화합물이 얻어진 것을 확인하였다.

표 2

배위자	프로톤	케미칼시프트 (ppm)	
		반응전	반응후
2, 2-디메틸 - 3, 5-헥산디온	- (CH ₃) ₃	1. 2	1. 3
	- CH ₃	2. 1	2. 2
	- CH ₂ - (케토형)	3. 7	관측되지 않음
	- CH= (에놀형)	5. 7	5. 6
	- OH (에놀형)	1 5. 8	관측되지 않음

[0217]

[0218] [화학식 11]



(TOX-3)

[0219]

[0220] [제조예 4] TOX-4의 합성

[0221] 교반기, 냉각관, 및 뷰렛을 구비한 내용적 100mL의 용기에, 20mL의 테트라하이드로푸란에 용해시킨 테트라에톡시텔루륨(IV)(알파아에사(주)제품, 순도 85%) 1.0g(2.8mmol)을 넣고, 다시 메타크릴산 0.5g(5.8mmol)을 추가로 첨가하였다. 1시간 환류시킨 후, 용매를 감압유거함으로써, 이하의 식(TOX-4)로 표시되는 화합물 0.5g을 얻었다.

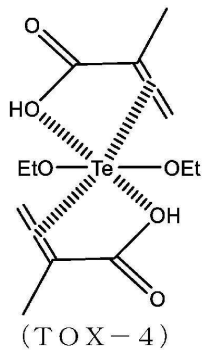
[0222] 반응 전후의 ¹H-NMR의 케미칼시프트로부터, 식(TOX-4)로 표시되는 화합물이 얻어진 것을 확인하였다.

표 3

배위자	프로톤	케미칼시프트 (ppm)	
		반응전	반응후
메타크릴산	- CH ₃	2. 0	1. 9
	=CH ₂ ①	5. 7	5. 6
	=CH ₂ ②	6. 3	6. 2
	-COOH	1 2. 0	7. 9

[0223]

[0224] [화학식 12]



[0225]

[0226] [실시예 1~8 및 비교예 1]

[0227] 하기 식(TOX-1)로 표시되는 화합물, 상기 제조예 2~4에서 합성한 화합물 및 제조예 1에서 합성한 수지 등을 이용하여, 하기 표 4에 나타낸 조성이 되도록, 하기의 성분을 이용하여 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0228] TOX-1: 하기 식(TOX-1)로 표시되는 화합물

[0229] $\text{Te}(\text{OEt})_4$ (TOX-1)

[0230] 산발생제: 미도리화학(주)제 「디터서리부틸디페닐요오도늄노나플루오로메탄설포네이트(DTDPI)」

[0231] 산가교제(표 중에서는, 간단히 가교제라고 기재.): 산와케미칼(주)제 「니카락 MX270(니카락)」

[0232] 유기용매: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트아세테이트(PGMEA)

[0233] 중합개시제: 이르가큐어 184(BASF사제)

[0234] 노블락: 군에이화학(주)제 「PSM4357」

[0235] 다음에, 각 실시예 1~8 및 비교예 1에 있어서의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 실리콘기판 상에 회전도포하고, 그 후, 240℃에서 60초간 베이킹(실시예 1, 실시예 3~5, 실시예 7, 실시예 8, 비교예 1), 또는 300℃에서 60초간 베이킹(실시예 2, 실시예 6)하여, 막두께 200nm의 하층막을 각각 제작하였다. 다음에, 하기에 나타낸 조건으로 에칭내성을 평가하였다. 평가결과를 표 1에 나타낸다.

[0236] [에칭내성]

[0237] 에칭내성의 평가는, 이하의 순서로 행하였다.

[0238] 우선, 실시예 1에서 이용한 텔루륨함유 화합물 및 수지를 대신하여 노블락(군에이화학사제 「PSM4357」)을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 조건으로, 노블락의 하층막을 제작하였다. 그리고, 이 노블락의 하층막을 대상으로 하여, 이하의 조건으로 에칭을 행하고, 그 때의 에칭레이트를 측정하였다. 다음에, 각 실시예 및 비교예의 하층막을 대상으로 하여, 이하의 조건으로 에칭을 행하고, 노블락의 하층막과 동일하게 행하고, 그 때의 에칭레이트를 측정하였다. 그리고, 노블락의 하층막의 에칭레이트를 기준으로 하여, 이하의 평가기준으로 에칭내성을 평가하였다.

[0239] <에칭조건>

[0240] 에칭장치: 삼코인터내셔널사제 「RIE-10NR」

[0241] 출력: 50W

[0242] 압력: 20Pa

[0243] 시간: 2min

[0244] 에칭가스

- [0245] Ar가스유량:CF₄가스유량:O₂가스유량=50:5:5(sccm)
- [0246] <평가기준>
- [0247] A: 노볼락의 하층막에 있어서의 에칭레이트에 비해 -10% 미만이었다.
- [0248] B: 노볼락의 하층막에 있어서의 에칭레이트에 비해 -10% 이상 +5% 이하였다.
- [0249] C: 노볼락의 하층막에 있어서의 에칭레이트에 비해 에칭레이트가, +5% 초과였다.

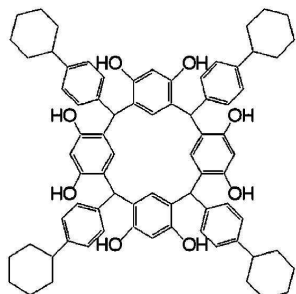
표 4

	레지스트 하층막 형성용 조성물						평가	
	텔루륨함유 화합물 (질량부)	수지 (질량부)	유기용매 (질량부)	산발생제 (질량부)	가교제 (질량부)	중합개시제 (질량부)	텔루륨함유 화합물의 용해성	에칭내성
실시예 1	TOX-1 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	없음	A	A
실시예 2	TOX-1 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	없음	없음	없음	A	A
실시예 3	TOX-2 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	없음	A	A
실시예 4	TOX-3 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	없음	A	A
실시예 5	TOX-4 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	없음	A	A
실시예 6	TOX-2 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	없음	없음	없음	A	A
실시예 7	TOX-3 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	이르카큐어184 (0.05)	A	A
실시예 8	TOX-4 (5)	CR-1 (5)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	이르카큐어184 (0.05)	A	A
비교예 1	-	CR-1 (10)	PGMEA (90)	DTDPI (0.5)	니카락 (0.5)	없음	A	C

- [0250]
- [0251] [실시예 9~12]
- [0252] 다음에, 실시예 1, 및 실시예 3~5의 레지스트 하층막 형성용 조성물을, 표면에 300nm의 SiO₂층을 갖는 실리콘기

판 상에 도포하여, 240℃에서 60초간, 다시 400℃에서 120초간 베이킹함으로써, 85nm의 막두께를 갖는 레지스트 하층막을 형성하였다. 이 하층막 상에, 레지스트용액을 도포하고, 110℃에서 90초간 베이킹함으로써, 막두께 40nm의 포토레지스트층을 형성하였다. 한편, 레지스트용액으로는, 하기 식(CR-1A)로 표시되는 화합물: 80질량부, 헥사메톡시메틸멜라민: 20질량부, 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트: 20질량부, 트리부틸아민: 3질량부, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르: 5000질량부를 배합하여 조제한 것을 이용하였다.

[0253] [화학식 13]

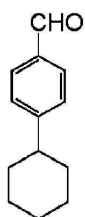


(CR-1A)

[0254]

[0255] 식(CR-1A)로 표시되는 화합물은 이하와 같이 합성하였다. 온도를 제어할 수 있는 내용적 500mL의 전자교반장치 부착의 오토클레이브(SUS316L제)에, 무수HF 74.3g(3.71몰), BF₃ 50.5g(0.744몰)을 투입하고, 내용물을 교반하여, 액온을 -30℃로 유지한 채로 일산화탄소에 의해 2MPa까지 증압하였다. 그 후, 압력을 2MPa, 액온을 -30℃로 유지한 채로, 시클로헥실벤젠 57.0g(0.248몰)과 n-헵탄 50.0g을 혼합한 원료를 공급하고, 1시간 유지하였다. 그 후, 내용물을 채취하고 얼음 속에 넣어, 벤젠으로 희석 후, 중화처리를 하여 얻어진 유층을 가스크로마토그래피로 분석하였다. 반응성적을 구한 결과, 시클로헥실벤젠은 전화를 100%, 4-시클로헥실벤즈알데히드는 선택율 97.3%였다. 단증류에 의해 목적성분을 분리하고, GC-MS로 분석한 결과, 목적물인 4-시클로헥실벤즈알데히드(이하, 「CHBAL」이라고 나타낸다)의 분자량 188을 나타냈다. 즉, 상기 분자량은, 시마즈제작소(주)제 「GC-MSQP2010 Ultra」를 이용하여 측정하였다. 또한 중클로로포름용매 중에서의 ¹H-NMR의 케미칼시프트값(δ ppm, TMS기준)은, 1.0~1.6(m, 10H), 2.6(m, 1H), 7.4(d, 2H), 7.8(d, 2H), 10.0(s, 1H)이었다.

[0256] [화학식 14]



(CHBAL)

[0257]

[0258] 적하할때기, 디로스냉각관, 온도계, 및 교반날개를 갖는 4개구 플라스크(1000mL)를 충분히 건조시켜, 질소치환시킨 후, 질소기류하에서, 관동화학사제 레조르시놀(22g, 0.2mol)과, 상기 4-시클로헥실벤즈알데히드(46.0g, 0.2mol)와, 탈수에탄올(200mL)을 투입함으로써, 에탄올용액을 조제하였다. 이 에탄올용액을 교반하면서 맨틀히터로 85℃까지 가열하였다. 이어서 농염산(35질량%) 75mL를, 적하할때기에 의해 30분간에 걸쳐 적하한 후, 계속해서 85℃에서 3시간 교반하였다. 반응종료 후, 방랭하고, 실온에 도달시킨 후, 빙욕에서 냉각하였다. 1시간 정치 후, 담황색의 목적조결정이 생성되고, 이것을 여별하였다. 조결정을 메탄올 500mL로 2회 세정하고, 여별, 진공건조시킴으로써, 50g의 생성물로 하여, 상술의 식(CR-1A)로 표시되는 화합물을 얻었다. 이 화합물의 구조는, LC-MS로 분석한 결과, 분자량 1121을 나타냈다. 또한 중클로로포름용매 중에서의 ¹H-NMR의 케미칼시프트값(δ ppm, TMS기준)은 0.8~1.9(m, 44H), 5.5, 5.6(d, 4H), 6.0~6.8(m, 24H), 8.4, 8.5(m, 8H)였다. 이들 결과로부터, 얻어진 생성물을 식(CR-1A)로 표시되는 화합물로 동정하였다(수율 91%).

[0259] 이어서, 전자선표화장치(엘리오닉스사제; ELS-7500, 50keV)를 이용하여, 상기 포토레지스트층을 노광하고, 110℃에서 90초간 베이킹(PEB)하여, 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)수용액으로 60초간 현상함으

로써, 네가티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[비교예 2]

레지스트 하층막의 형성을 행하지 않은 것 이외는, 실시예 9와 동일하게 하여, 포토레지스트층을 SiO₂기판 상에 직접 형성하고, 네가티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[평가]

실시예 및 비교예의 각각에 대하여, 얻어진 45nmL/S(1:1) 및 80nmL/S(1:1)의 레지스트 패턴의 형상을 전자현미경((주)히다찌제작소제; S-4800)을 이용하여 관찰하였다. 현상 후의 레지스트 패턴의 형상에 대해서는, 패턴무너짐이 없고, 직사각형성이 “양호” 한 것을 양호로 하고, 그렇지 않은 것을 “불량” 으로서 평가하였다. 또한, 해당 관찰의 결과, 패턴무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 최소의 선폴을 해상성으로 하여 평가의 지표로 하였다. 그리고 양호한 패턴형상을 묘화가능한 최소의 전자선에너지량을 감도로 하여, 평가의 지표로 하였다. 그 결과를, 표 5에 나타낸다.

표 5

표5

	하층막 형성용 조성물 (질량부)	해상도 (nmL/S)	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	현상 후의 레지스트 패턴형상
실시예 9	실시예 1에 기재된 것	4 5	1 0	양호
실시예 10	실시예 3에 기재된 것	4 5	1 0	양호
실시예 11	실시예 4에 기재된 것	4 5	1 0	양호
실시예 12	실시예 5에 기재된 것	4 5	1 0	양호
비교예 2	없음	8 0	3 2	불량

표 5로부터 명백한 바와 같이, 본 실시형태의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용한 실시예 9~12에 있어서의 레지스트 하층막은, 비교예 2에 비해, 해상성 및 감도 모두 유의하게 우수한 것이 확인되었다. 또한, 현상 후의 레지스트 패턴형상도 패턴무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 점에서, 패턴이 가열시에 내려가지 않고 내열성이 우수한 것이 확인되었다. 나아가, 현상 후의 레지스트 패턴형상의 상이로부터, 실시예 9~12에 있어서의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 단차기판에 대한 매립특성 및 막의 평탄성이 우수하고 레지스트재료와의 밀착성이 좋은 것이 나타났다.

[실시예 13]

실시예 1에서 얻은 레지스트 하층막 형성용 조성물을 300nm의 SiO₂층을 갖는 실리콘기판 상에 도포하여, 240℃에서 60초간, 다시 400℃에서 120초간 베이킹함으로써, 90nm의 막두께를 갖는 레지스트 하층막을 형성하였다. 이 레지스트 하층막 상에, 규소함유 중간층재료를 도포하고, 200℃에서 60초간 베이킹함으로써, 35nm의 막두께를 갖는 레지스트 중간층막을 형성하였다. 다시, 이 레지스트 중간층막 상에, 상기 실시예 9에서 이용한 레지스트용액을 도포하고, 130℃에서 60초간 베이킹함으로써, 150nm의 포토레지스트층을 형성하였다. 한편, 규소함유 중간층재료로는, 일본특허공개 2007-226170호 공보의 <제조예 1>에 기재된 규소원자함유 폴리머를 이용하였다. 이어서, 전자선묘화장치(엘리오닉스사제; ELS-7500, 50keV)를 이용하여, 포토레지스트층을 마스크노광하고, 115℃에서 90초간 베이킹(PEB)하여, 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH)수용액으로 60초간 현상함으로써, 45nmL/S(1:1)의 네가티브형의 레지스트 패턴을 얻었다. 그 후, 삼코인터내셔널사제 「RIE-10NR」을 이용하여, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 하여 규소함유 중간층막(SOG)의 드라이에칭가공을 행하고, 계속해서, 얻어진 규소함유 중간층막패턴을 마스크로 한 레지스트 하층막의 드라이에칭가공과, 얻어진 레지스트 하층막패턴을 마스크로 한 SiO₂막의 드라이에칭가공을 순차 행하였다.

각각의 에칭조건은, 하기에 나타낸 바와 같다.

(레지스트 패턴의 레지스트 중간층막에 대한 에칭조건)

- [0270] 출력: 50W
- [0271] 압력: 20Pa
- [0272] 시간: 1min
- [0273] 에칭가스
- [0274] Ar가스유량:CF₄가스유량:O₂가스유량=50:8:2(sccm)
- [0275] (레지스트 중간층막패턴의 레지스트 하층막에 대한 에칭조건)
- [0276] 출력: 50W
- [0277] 압력: 20Pa
- [0278] 시간: 2min
- [0279] 에칭가스
- [0280] Ar가스유량:CF₄가스유량:O₂가스유량=50:5:5(sccm)
- [0281] (레지스트 하층막패턴의 SiO₂막에 대한 에칭조건)
- [0282] 출력: 50W
- [0283] 압력: 20Pa
- [0284] 시간: 2min
- [0285] 에칭가스
- [0286] Ar가스유량:C₅F₁₂가스유량:C₂F₆가스유량:O₂가스유량
- [0287] =50:4:3:1(sccm)
- [0288] [평가]
- [0289] 상술한 바와 같이 하여 얻어진 실시예 13의 패턴단면(에칭 후의 SiO₂막의 형상)을, 히다찌제작소(주)제 전자현미경 「S-4800」을 이용하여 관찰한 결과, 다층 레지스트가공에 있어서의 에칭 후의 SiO₂막의 형상은 직사각형이며, 결함도 보이지 않아 양호한 것이 확인되었다.
- [0290] 한편, 본 발명의 요건을 만족시키는 한, 실시예에 기재된 화합물 이외의 화합물도 동일한 효과를 나타낸다.
- [0291] 본 실시형태의 조성물은, 상기와 같이 습식 프로세스가 적용가능하며, 내열성, 에칭내성, 단차기판에 대한 매립 특성 및 막의 평탄성이 우수하므로 레지스트 하층막으로서 효과적으로 이용된다.