



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0038640
(43) 공개일자 2025년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/42 (2006.01) C11D 3/43 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/422 (2013.01)
C11D 3/43 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7038923
(22) 출원일자(국제) 2023년07월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년11월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/024545
(87) 국제공개번호 WO 2024/014331
국제공개일자 2024년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-113284 2022년07월14일 일본(JP)

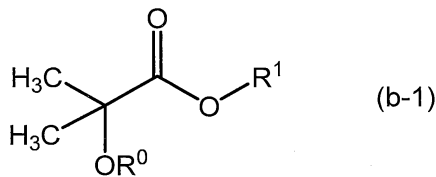
(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 쥬요다구 마루노우찌 2-쥬메
5-2
(72) 발명자
오카다 다쿠미
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 18
2반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 니이
가타 연구소 내
호시노 료스케
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 18
2반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 니이
가타 연구소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 시너 조성물, 및 해당 시너 조성물을 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 의하면, 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 시너 조성물을 제공할 수 있다.



[상기 식(b-1) 중, R⁰은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~10의 아실기이고, R¹은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

(52) CPC특허분류

H01L 21/027 (2013.01)

(72) 발명자

사토 히데유키

일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 182
반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니이가
타 연구소 내

가타기리 마사유키

일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 182
반치 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 니이가
타 연구소 내

스즈키 슈

일본 가나가와켄 히라쓰카시 히가시야와타 5초메
6반 2고 미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 히
라쓰카 연구소 내

에치고 마사토시

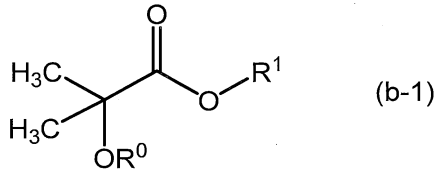
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 시너 조성물.



[상기 식(b-1) 중, R^0 은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~10의 아실기이고, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 2-메톡시아이소부티르산 메틸(MBM), 2-폼일옥시아이소부티르산 메틸(FBM), 및 2-아세톡시아이소부티르산 메틸(ABM)을 포함하지 않는, 시너 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식(b-1) 중의 R^0 이, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 폼일기, 아세틸기, 프로피온일기, 또는 벤조일기인, 시너 조성물.

청구항 4

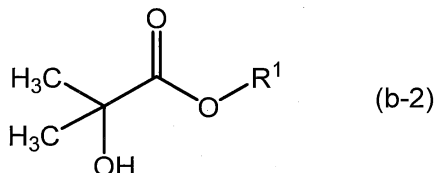
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(b-1) 중의 R^1 이, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기인, 시너 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 상기 화합물(B1) 이외의 용매(B2)로서 하기 일반식(b-2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 시너 조성물.



[상기 식(b-2) 중, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, α -하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 및 α -하이드록시아이소뷰티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 시너 조성물.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 용매(B2)가, 시너 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 미만으로 포함되는, 시너 조성물.

청구항 8

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 용매(B2)가, 상기 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 이하로 포함되는, 시너 조성물.

청구항 9

기관에 포토레지스트막 재료 또는 포토레지스트 하층막 재료를 도포하기 전에, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 시너 조성물을 상기 기관 상에 도포하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 10

기관에 포토레지스트막 재료 또는 포토레지스트 하층막 재료를 도포한 후, 노광 공정 전에, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 시너 조성물을 상기 기관 상에 도포하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 11

기관 상에 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 시너 조성물을 이용하여 제거하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 상기 기관의 예지 및/또는 이면에 상기 시너 조성물을 접촉시켜, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 상기 기관을 회전시키면서, 상기 기관의 예지 및/또는 이면에 상기 시너 조성물을 분사시켜, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 공정 후에, 상기 기관에 잔류하는 상기 시너 조성물을 건조시키는 공정을 추가로 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 포토레지스트막을 소프트 베이킹하는 공정과, 상기 소프트 베이킹된 포토레지스트막을 마스크를 이용하여 부분적으로 노광하는 공정과, 상기 노광된 포토레지스트막을 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 공정을 추가로 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

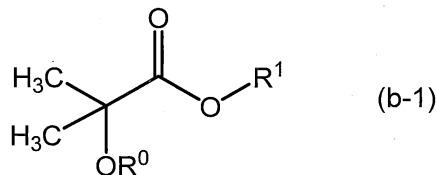
청구항 16

제 11 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관의 에지 및/또는 이면에 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 경우에, 상기 기관 상에 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 형성한 후에, 상기 기관의 에지 및/또는 이면의 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 공정을 추가로 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

청구항 17

하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 용제 조성물.



[상기 식(b-1) 중, R^0 은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~10의 아실기이고, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

청구항 18

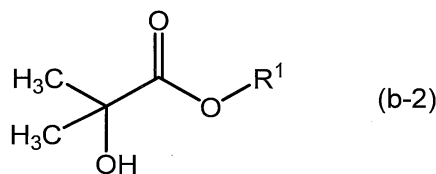
제 17 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 2-메톡시아이소뷰티르산 메틸(MBM), 2-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸(FBM), 및 2-아세톡시아이소뷰티르산 메틸(ABM)을 포함하지 않는, 용제 조성물.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 상기 화합물(B1) 이외의 용매(B2)로서 하기 일반식(b-2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 용제 조성물.



[상기 식(b-2) 중, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 용매(B2)가, 용제 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 미만, 0.0001질량% 이상으로 포함되는, 용제 조성물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 시너 조성물, 및 당해 시너 조성물을 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막 제거용 시너 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 반도체 소자나 액정 소자의 제조에 있어서, 포토레지스트 재료를 이용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 행해지고 있다. 리소그래피 공정은, 웨이퍼 상에 감광성 수지 조성물을 도포하고, 설계된 패턴을 전사한 후, 이에 의해 식각 공정을 통해서 반도체 집적 회로와 같이 미세한 회로 패턴을 제작한다. 이것은, 도포, 노광, 현상, 에칭 및 박리 공정을 거쳐, 얻고자 하는 미세 회로 패턴을 제작하는 방법으로 이루어진다. 특히, 반도체 소자의 제조에 있어서는, 근년, LSI의 고집적화와 고속도화에 수반하여, 패턴 치수의 더한층의 미세화가 요구되고 있다. 이와 같은 패턴 치수의 미세화에 대응하기 위해서, 레지스트 패턴 형성 시에 사용하는 리소그래피용의 광원은, KrF 엑시머 레이저(248nm)로부터 ArF 엑시머 레이저(193nm), EUV(극단 자외선) 광원(13.5nm)으로 단파장화되고 있기 때문에, 오염원에 민감하다. 따라서, 도포 공정에서 기판에 도포된 포토레지스트, BARC, SOC나 SOG의 잔사 및 오염물은, 노광 공정에서 오염원이 될 수 있기 때문에, 미리 제거될 필요가 있고, 이때, 시너 조성물이 EBR(edge bead removing) 공정에 이용되어 왔다.

[0003] 또한 최근에는, 단파장인 광원을 이용하는 포토레지스트나 그 하층막이 적용되는 것에 의해, 집적 회로의 제조 비용에 포토레지스트나 그 하층막의 사용량이 미치는 영향이 커지고 있다. 따라서, 비용 절감을 위해서 포토레지스트나 그 하층막의 사용량을 저감할 것이 요구되고 있다. 이 때문에, 포토레지스트나 그 하층막의 도포 전에 시너 조성물을 기판 표면에 도포하여 적시는 프리웨트 처리를 행하여, 소량의 포토레지스트나 그 하층막만으로도 포토레지스트가 기판 전면에 균일하게 도포되는 RRC(reducing resist consumption) 공정이 적용되어 왔다.

[0004] 종래, 여러 가지 EBR 공정이나 RRC 공정에 이용되는 시너 조성물이 개발되어 왔지만, 그들을 고차로 실현할 수 있는 시너 조성물은 개발되어 있지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2001-188359호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2005-227770호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2015-232708호 공보

발명의 내용

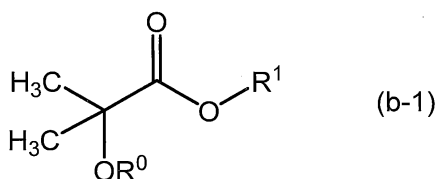
해결하려는 과제

[0006] 이와 같이, EBR 공정이나 RRC 공정 등의 각종 디바이스를 제조할 때에 이용되는 시너 조성물에는, 다종 다양한 포토레지스트나 그 하층막에 대한 EBR 공정에 충분히 적용할 수 있고, 또한 제조 비용 삭감을 위해서 RRC 효율이 높은 시너 조성물의 개발이 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정 구조를 갖는 화합물을 포함하는 용매를 함유하는 시너 조성물에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다. 즉, 본 발명은, 이하와 같다.

[0008] <1> 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 시너 조성물이다.



[0009]

[0010] [상기 식(b-1) 중, R^0 은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~10의 아실기이고, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

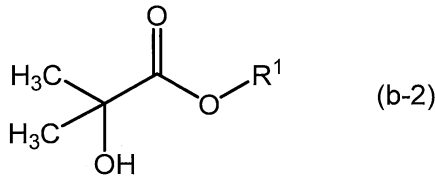
[0011] <2> 상기 용매(B)가, 2-메톡시아이소뷰티르산 메틸(MBM), 2-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸(FBM), 및 2-아세톡시

아이소뷰티르산 메틸(ABM)을 포함하지 않는, 상기 <1>에 기재된 시너 조성물이다.

[0012] <3> 상기 일반식(b-1) 중의 R^0 이, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 퓌릴기, 아세틸기, 프로피온일기, 또는 벤조일기인, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 시너 조성물이다.

[0013] <4> 상기 일반식(b-1) 중의 R^1 이, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기인, 상기 <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 시너 조성물이다.

[0014] <5> 상기 용매(B)가, 상기 화합물(B1) 이외의 용매(B2)로서 하기 일반식(b-2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 시너 조성물이다.



[0015]

[0016] [상기 식(b-2) 중, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

[0017] <6> 상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, α-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 및 α-하이드록시아이소뷰티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 상기 <5>에 기재된 시너 조성물이다.

[0018] <7> 상기 용매(B2)가, 시너 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 미만으로 포함되는, 상기 <5> 또는 <6>에 기재된 시너 조성물이다.

[0019] <8> 상기 용매(B2)가, 상기 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 이하로 포함되는, 상기 <5> 또는 <6>에 기재된 시너 조성물이다.

[0020] <9> 기판에 포토레지스트막 재료 또는 포토레지스트 하층막 재료를 도포하기 전에, 상기 <1>~<8> 중 어느 하나에 기재된 시너 조성물을 상기 기판 상에 도포하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0021] <10> 기판에 포토레지스트막 재료 또는 포토레지스트 하층막 재료를 도포한 후, 노광 공정 전에, 상기 <1>~<8> 중 어느 하나에 기재된 시너 조성물을 상기 기판 상에 도포하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0022] <11> 기판 상에 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

[0023] 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 상기 <1>~<8> 중 어느 하나에 기재된 시너 조성물을 이용하여 제거하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0024] <12> 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 상기 기판의 예지 및/또는 이면에 상기 시너 조성물을 접촉시켜, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는, 상기 <11>에 기재된 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0025] <13> 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 상기 기판을 회전시키면서, 상기 기판의 예지 및/또는 이면에 상기 시너 조성물을 분사시켜, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는, 상기 <12>에 기재된 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

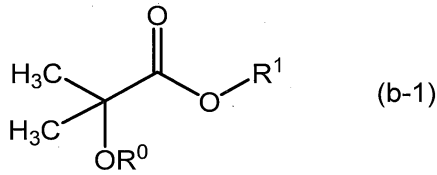
[0026] <14> 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 공정 후에, 상기 기판에 잔류하는 상기 시너 조성물을 건조시키는 공정을 추가로 포함하는, 상기 <11>~<13> 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0027] <15> 상기 포토레지스트막을 소프트 베이킹하는 공정과, 상기 소프트 베이킹된 포토레지스트막을 마스크를 이용하여 부분적으로 노광하는 공정과, 상기 노광된 포토레지스트막을 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 공정을 추가로 포함하는, 상기 <11>~<14> 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0028] <16> 상기 기판의 예지 및/또는 이면에 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 경우에, 상기 기판 상에 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 형성한 후에, 상기 기판의 예지 및/또는 이면의

포토리저리스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 공정을 추가로 포함하는, 상기 <11>~<15> 중 어느 하나에 기재된 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0029] <17> 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 용제 조성물이다.

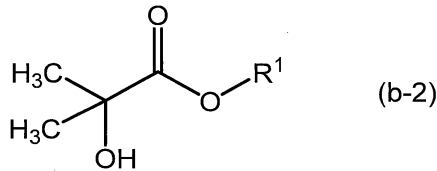


[0030]

[0031] [상기 식(b-1) 중, R^0 은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~10의 아실기이고, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

[0032] <18> 상기 용매(B)가, 2-메톡시아이소부티르산 메틸(MBM), 2-폼일옥시아이소부티르산 메틸(FBM), 및 2-아세톡시아이소부티르산 메틸(ABM)을 포함하지 않는, 상기 <17>에 기재된 용제 조성물이다.

[0033] <19> 상기 용매(B)가, 상기 화합물(B1) 이외의 용매(B2)로서 하기 일반식(b-2)로 표시되는 화합물을 포함하는, 상기 <17> 또는 <18>에 기재된 용제 조성물이다.



[0034]

[0035] [상기 식(b-2) 중, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

[0036] <20> 상기 용매(B2)가, 용제 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 미만, 0.0001질량% 이상으로 포함되는, 상기 <19>에 기재된 용제 조성물이다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 적합한 일 태양의 시너 조성물에 의하면, 각종 디바이스(특히 반도체 디바이스)의 제조에 적절한 기판 처리나, 포토레지스트나 그 하층막의 제거가 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

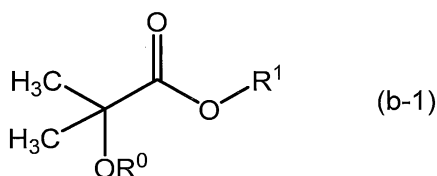
[0038] [시너 조성물]

[0039] 본 발명의 시너 조성물은, 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)(이하, 「성분(B)」라고도 한다)를 함유한다.

[0040] <성분(B): 용매>

[0041] 본 발명의 일 태양의 시너 조성물은, 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유한다.

[0042] 한편, 화합물(B1)은, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.



[0043]

[0044] 상기 식(b-1) 중, R^0 은, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 6~10의 아릴기, 또는 탄소수 1~10의 아실기이고, R^1

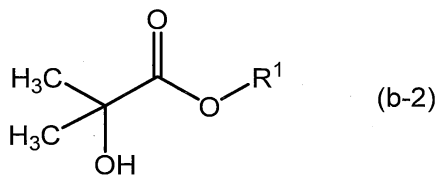
은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다.

[0045] 본 발명의 일 태양에 있어서, 상기 일반식(b-1) 중의 R^0 은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 사이클로프로필기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 폼일기, 아세틸기, 프로피온일기, 또는 벤조일기인 것이 바람직하고, 메틸기, 아세틸기, 또는 폼일기인 것이 보다 바람직하다.

[0046] 또한, 본 발명의 일 태양에 있어서, 상기 일반식(b-1) 중의 R^1 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기인 것이 바람직하고, 메틸기, i-프로필기, n-부틸기, 또는 i-부틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 단, 본 발명의 일 태양에 있어서는, EBR 성능이나 리워크 성능의 관점, 및 프리웨트액으로서 사용하여 얻어지는 도포막의 면내 균일성의 관점에서, 상기 용매(B)는, 2-메톡시아이소부티르산 메틸(MBM), 2-폼일옥시아이소부티르산 메틸(FBM), 및 2-아세톡시아이소부티르산 메틸(ABM)을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 일 태양의 시너 조성물에 있어서, 상기 용매(B)가, 상기 화합물(B1) 이외의 용매(B2)로서 하기 일반식(b-2)로 표시되는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.



[0049]

[0050] 상기 식(b-2) 중, R^1 은, 수소 원자, 또는 탄소수 1~10의 알킬기이다. 한편, 당해 알킬기는, 직쇄 알킬기여도 되고, 분기쇄 알킬기여도 된다.

[0051] R^1 로서 선택할 수 있는, 당해 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있다.

[0052] 이들 중에서도, 본 발명의 일 태양에 있어서, 상기 일반식(b-2) 중의 R^1 은, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, 또는 t-부틸기가 바람직하다.

[0053] 특히, 상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, 2-하이드록시아이소부티르산 메틸(HBM), 및 2-하이드록시아이소부티르산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0054] 또한, 본 발명의 일 태양의 시너 조성물에서는, 용매(B2)로서, 예를 들면, γ -부티로락톤 등의 락톤류; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 사이클로헥산온, 메틸-n-펜틸 케톤, 메틸 아이소펜틸 케톤, 2-헵탄온 등의 케톤류; 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜 등의 다가 알코올류; 에틸렌 글라이콜 모노아세테이트, 다이에틸렌 글라이콜 모노아세테이트, 프로필렌 글라이콜 모노아세테이트, 다이프로필렌 글라이콜 모노아세테이트 등의 에스터 결합을 갖는 화합물; 상기 다가 알코올류 또는 상기 에스터 결합을 갖는 화합물의 모노메틸 에터, 모노에틸 에터, 모노프로필 에터, 모노부틸 에터 등의 모노알킬 에터 또는 모노페닐 에터 등의 에터 결합을 갖는 화합물; 다이옥세인과 같은 환식 에터류나, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, β -메톡시아이소부티르산 메틸, 메톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸, β -폼일옥시아이소부티르산 메틸 등의 화합물(B1) 이외의 에스터류; 아니솔, 에틸 벤질 에터, 크레실 메틸 에터, 다이페닐 에터, 다이벤질 에터, 페넨톨, 부틸 페닐 에터, 에틸벤젠, 다이에틸벤젠, 펜틸벤젠, 아이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기 용제; 다이메틸 설펍사이드(DMSO) 등을 들 수 있다.

[0055] 이들 용매(B2)는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0056] 단, EBR 공정뿐만 아니라, RRC 공정에 동시에 달성하는 관점에서, 본 발명의 시너 조성물에 있어서, 성분(B) 중의 화합물(B1)의 함유 비율은, 당해 시너 조성물에 포함되는 성분(B)의 전량(100질량%)에 대해서, 바람직하게는 20~100질량%, 보다 바람직하게는 30~100질량%, 더 바람직하게는 50~100질량%, 보다 더 바람직하게는 60~100

질량%, 특히 바람직하게는 70~100질량%이다.

- [0057] 또한, 본 발명의 일 태양의 시너 조성물에서는, 화합물(B1)의 함유량으로서는, 용매(B)의 전량(100질량%) 기준으로, RRC 성능의 관점에서 66.67질량% 이상이 바람직하고, EBR 성능의 관점에서 80질량% 이상이 보다 바람직하고, 리워크 성능의 관점에서 90질량% 이상이 보다 더 바람직하고, 프리웨트액으로서 사용하여 얻어지는 도포막의 면내 균일성의 관점에서 99질량% 이상이 보다 더 바람직하며, 프리웨트액으로서 사용하여 얻어지는 도포막의 결함을 억제하는 관점에서 99.9질량% 이상이 특히 바람직하다.
- [0058] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 성분(B)는, 용매(B2)로서, 3-하이드록시아이소부티르산 메틸을 함유하고 있는 것이, 산 발생제의 용해성이 우수하여, EBR 성능이나 리워크 성능의 관점, 및 프리웨트액으로서 사용하여 얻어지는 도포막의 면내 균일성이 우수하여, 반도체 디바이스의 생산 수율 향상의 관점에서 바람직하다. 3-하이드록시아이소부티르산 메틸을 함유하고 있는 것은, 점착각이 작아, RRC 성능의 관점에서 바람직하다. 한편, 3-하이드록시아이소부티르산 메틸의 혼합 방법은 특별히 한정되지 않지만, 화합물(B1)에 3-하이드록시아이소부티르산 메틸을 첨가하는 방법, 화합물(B1)의 제조 공정에서 부생 또는 혼입시켜 혼합하는 방법 중 어느 것에 의해 함유할 수 있다.
- [0059] 용매(B2)의 함유량으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 시너 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 시너 조성물의 건조 시간 단축에 의한 생산성 향상의 관점에서 100질량% 미만인 바람직하고, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 20질량% 이하, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 1질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1질량% 이하가 더 바람직하며, 0.01질량% 이하가 특히 바람직하다. 프리웨트액으로서 사용하여 얻어지는 도포막의 면내 균일성이 우수하여, 반도체 디바이스의 생산 수율 향상의 관점에서 0.0001질량% 이상이 바람직하고, 0.001질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.01질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0060] 용매(B2)의 함유량으로서는, 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 시너 조성물의 건조 시간 단축에 의한 생산성 향상의 관점에서 100질량% 이하가 바람직하고, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 20질량% 이하, 10질량% 이하, 5질량% 이하, 1질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1질량% 이하가 더 바람직하며, 0.01질량% 이하가 특히 바람직하다. 프리웨트액으로서 사용하여 얻어지는 도포막의 면내 균일성이 우수하여, 반도체 디바이스의 생산 수율 향상의 관점에서 0.0001질량% 이상이 바람직하고, 0.001질량% 이상이 보다 바람직하며, 0.01질량% 이상이 더 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 시너 조성물에 있어서, 성분(B)의 함유량은, 용도에 따라서 적절히 설정되지만, 당해 시너 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 50질량% 이상, 54질량% 이상, 58질량% 이상, 60질량% 이상, 65질량% 이상, 69질량% 이상, 74질량% 이상, 77질량% 이상, 80질량% 이상, 82질량% 이상, 84질량% 이상, 88질량% 이상, 90질량% 이상, 94질량% 이상, 또는 97질량% 이상으로 할 수 있다. 또한, 성분(B)의 함유량은, 상한치는 적절히 설정되지만, 당해 시너 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 99질량% 이하, 98질량% 이하, 96질량% 이하, 93 질량% 이하, 91질량% 이하, 86질량% 이하, 81질량% 이하, 76질량% 이하, 71질량% 이하, 66질량% 이하, 또는 61질량% 이하로 할 수 있다.
- [0062] 한편, 성분(B)의 함유량은, 전술한 상한치 및 하한치의 각각의 선택지 중에서 적절히 선택하여, 임의의 조합으로 규정할 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명의 시너 조성물은, 용도에 따라서, 상기 성분(B) 이외에도 다른 성분을 함유해도 된다. 다른 성분으로서는, 예를 들면, 계면활성제나 산화 방지제로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 한편, 이들 다른 성분의 각각의 함유량은, 성분의 종류에 따라 적절히 선택되지만, 시너 조성물 중에 포함되는 성분(B) 1질량부에 대해서, 0.000000001~1질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.000001~0.1질량부, 더 바람직하게는 0.00001~0.001질량부이다.
- [0064] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 계면활성제는, 당 분야에 있어서 공지된 것을 특별히 제한 없이 이용할 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌 글라이콜 메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 메틸 에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 메틸 에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 라이콜 다이메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 프로필 에터, 다이에틸렌 글라이콜 메틸 프로필 에터, 다이에틸렌 글라이콜 에틸 프로필 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이프로필 에터 등을 들 수 있다. 이들은, 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 산화 방지제는, 당 분야에 있어서 공지된 것을 특별히 제한 없이 이용할 수 있

고, 토코페롤계 산화 방지제, 페놀계 산화 방지제, 힌더드 아민계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제, 벤조트리아아졸계 산화 방지제, 벤조페논계 산화 방지제, 하이드록시아민계 산화 방지제, 살리실산 에스터계 산화 방지제, 트리아진계 산화 방지제 등을 들 수 있다.

[0066] · 토코페롤계 산화 방지제

[0067] 토코페롤계 화합물은, 일반적으로 비타민 E이며, 천연 유래의 화학 물질이기도 하다. 그 때문에, 안전성이 높고, 환경 부하도 작다. 또한, 유용성이며 상온에서 액체이기 때문에, 시너 조성물 등과의 상용성, 및 내석출 성도 우수하다.

[0068] 토코페롤계 화합물로서는, 예를 들면, 토코페롤 및 그 유도체, 토코트라이엔올 및 그 유도체를 들 수 있다. 토코페롤이나 토코트라이엔올에는, 천연형의 화합물(d-체), 비천연형의 화합물(l-체), 이들의 등량 혼합물인 라세미체(dl-체) 등의 구별이 있는 것이 알려져 있다. 천연형의 화합물(d-체)이나 라세미체(dl-체)는, 식품 첨가물 등으로서 이용되는 것도 있기 때문에, 바람직하다.

[0069] 토코페롤로서, 구체적으로는, d- α -토코페롤, dl- α -토코페롤, d- β -토코페롤, dl- β -토코페롤, d- γ -토코페롤, dl- γ -토코페롤, d- δ -토코페롤, dl- δ -토코페롤을 들 수 있다.

[0070] 토코트라이엔올로서, 구체적으로는, d- α -토코트라이엔올, dl- α -토코트라이엔올, d- β -토코트라이엔올, dl- β -토코트라이엔올, d- γ -토코트라이엔올, dl- γ -토코트라이엔올, d- δ -토코트라이엔올, dl- δ -토코트라이엔올을 들 수 있다.

[0071] 토코페롤 유도체로서, 구체적으로는, 상기 토코페롤의 아세트산 에스터, 니코틴산 에스터, 리놀레산 에스터, 석신산 에스터 등을 들 수 있다. 토코트라이엔올 유도체로서, 구체적으로는, 상기 토코트라이엔올의 아세트산 에스터 등을 들 수 있다.

[0072] · 페놀계 산화 방지제

[0073] 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 힌더드 페놀계 산화 방지제를 들 수 있다. 힌더드 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 2,4-비스[(라우릴싸이오)메틸]-o-크레졸, 1,3,5-트리스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질), 1,3,5-트리스(4-t-부틸-3-하이드록시-2,6-다이메틸벤질), 2,4-비스-(n-옥틸싸이오)-6-(4-하이드록시-3,5-다이-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 펜타에리트리톨 테트라키스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,6-다이-t-부틸-4-노닐페놀, 2,2'-아이소부틸렌-비스-(4,6-다이메틸-페놀), 4,4'-부틸렌-비스-(2-t-부틸-5-메틸페놀), 2,2'-싸이오-비스-(6-t-부틸-4-메틸페놀), 2,5-다이-t-아밀-하이드로퀴논, 2,2'-싸이오다이메틸비스-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)-프로피오네이트, 1,1,3-트리스-(2'-메틸-4'-하이드록시-5'-t-부틸페닐)-부테인, 2,2'-메틸렌-비스-(6-(1-메틸-사이클로헥실)-p-크레졸), 2,4-다이메틸-6-(1-메틸-사이클로헥실)-페놀, N,N-헥사메틸렌비스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시-하이드로신남아마이드), 4,4'-부틸렌비스-(6-t-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-메틸렌비스-(4-에틸-6-t-부틸페놀), 및 부틸하이드록시아니솔 등을 들 수 있다. 그 밖에, 힌더드 페놀 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.

[0074] 또한, 페놀계 산화 방지제로서는, 전술한 힌더드 페놀계 산화 방지제 이외에, 다이부틸하이드록시톨루엔(BHT), 및 하이드로퀴논을 들 수 있다.

[0075] · 힌더드 아민계 산화 방지제

[0076] 힌더드 아민계 산화 방지제로서는, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,6-헥사메틸렌다이아민, 2-메틸-2-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)프로피오나마이드, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)(1,2,3,4-부테인테트라카복실레이트, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)이미노-1,3,5-트리아진-2,4-다이일}]{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 폴리[(6-모폴리노-1,3,5-트리아진-2,4-다이일){(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 석신산 다이메틸과 1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘의 중축합물, 및 N,N'-4,7-테트라키스[4,6-비스{N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노}-1,3,5-트리아진-2-일]-4,7-다이아자데케인-1,10-다이아민 등을 들 수 있다. 그 밖에, 힌더드 아민 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.

[0077] · 인계 산화 방지제

- [0078] 인계 산화 방지제로서는, 트리스(아이소데실) 포스파이트, 트리스(트라이데실) 포스파이트, 페닐 아이소옥틸 포스파이트, 페닐 아이소데실 포스파이트, 페닐 다이(트라이데실) 포스파이트, 다이페닐 아이소옥틸 포스파이트, 다이페닐 아이소데실 포스파이트, 다이페닐 트라이데실 포스파이트, 트라이페닐 포스파이트, 트리스(노닐페닐) 포스파이트, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 알킬 포스파이트, 트리스노닐페닐 포스파이트, 트리스다이노닐페닐 포스파이트, 트리스(2,4-다이-t-부틸페닐) 포스파이트, 트리스(바이페닐) 포스파이트, 다이스테아릴 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 다이(2,4-다이-t-부틸페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 다이(노닐페닐) 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 페닐 비스페놀 A 펜타에리트리톨 다이포스파이트, 테트라트라이데실 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀) 다이포스파이트, 헥사트라이데실 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)뷰테인 트라이포스파이트, 3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질 포스파이트 다이에틸 에스터, 소듐비스(4-t-부틸페닐) 포스파이트, 소듐-2,2-메틸렌-비스(4,6-다이-t-부틸페닐)-포스파이트, 1,3-비스(다이페녹시포스포닐옥시)-벤젠, 트리스(2-에틸헥실) 포스파이트, 아인산 트라이아이소데실, 및 아인산 에틸비스(2,4-다이-tert-부틸-6-메틸페닐) 등을 들 수 있다. 그 밖에, 포스파이트 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0079] · 황계 산화 방지제
- [0080] 황계 산화 방지제로서는, 2,2-싸이오-다이에틸렌비스 [3-(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2,4-비스 [(옥틸싸이오)메틸] -o-크레졸, 2,4-비스 [(라우릴싸이오)메틸] -o-크레졸, 3,3'-싸이오다이프로피온산 다이옥타데실, 3,3'-싸이오다이프로피온산 다이옥타데실, 및 3,3'-싸이오다이프로피온산 다이테트라데실 등을 들 수 있다. 그 밖에, 싸이오에터 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0081] · 벤조트라이아졸계 산화 방지제
- [0082] 벤조트라이아졸계 산화 방지제로서는, 벤조트라이아졸 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0083] · 벤조페논계 산화 방지제
- [0084] 벤조페논계 산화 방지제로서는, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 4-도데실옥시-2-하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥타데실옥시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2'-다이하이드록시-4,4'-다이메톡시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-5-설포벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-2'-카복시벤조페논, 및 2-하이드록시-4-클로로벤조페논 등을 들 수 있다. 그 밖에, 벤조페논 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0085] · 하이드록실아민계 산화 방지제
- [0086] 하이드록실아민계 산화 방지제로서는, 하이드록실아민, 하이드록실아민 질산염, 하이드록실아민 황산염, 하이드록실아민 인산염, 하이드록실아민 염산염, 하이드록실아민 시트르산염, 하이드록실아민 옥살산염 등을 들 수 있다.
- [0087] · 살리실산 에스터계 산화 방지제
- [0088] 살리실산 에스터계 산화 방지제로서는, 살리실산 페닐, 살리실산 p-옥틸페닐, 및 살리실산 p-tert 부틸페닐 등을 들 수 있다. 그 밖에, 살리실산 에스터 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0089] · 트라이아진계 산화 방지제
- [0090] 트라이아진계 산화 방지제로서는, 2,4-비스(알릴)-6-(2-하이드록시페닐) 1,3,5-트라이아진 등을 들 수 있다. 그 밖에, 트라이아진 구조를 갖는 올리고머 타입 및 폴리머 타입의 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0091] 이와 같은 본 발명의 시너 조성물은, 다양한 포토레지스트막, 포토레지스트 하층막(하부 반사 방지판(BARC)이나 스핀 온 카본막 등의 포토레지스트의 하층에 도포하는 막)이나 포토레지스트 상층막(상부 반사 방지막(TARC))에 대해서, 우수한 용해도를 갖고 있어, EBR 특성, 리워크 특성, 및 포토레지스트막, 포토레지스트 하층막이나 포토레지스트 상층막의 도포 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, RRC 특성도 우수하다. 특히, g선, i선, KrF, ArF, EUV 또는 EB용의 포토레지스트의 경우, 구성하는 포토레지스트의 기본 구조가 상이하기 때문에, 이들 모두의 용해성 및 도포성을 향상시키기 위해서, 유기 용매의 조성 함유량을 조절하는 것이 필요하지만, 본 발명의

시너 조성물은, 이것을 만족시키는 것이다.

[0092] <반도체 디바이스의 제조 방법>

[0093] 본 발명의 일 실시형태는, 본 발명에 의한 시너 조성물을 이용한 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0094] 보다 상세하게는, 본 발명의 일 실시형태는, 기판에 포토레지스트막 재료, 포토레지스트 상층막 재료 또는 포토레지스트 하층막 재료를 도포하기 전에, 상기 본 발명의 시너 조성물을 상기 기판 상에 도포하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0095] 또한, 본 발명의 다른 실시형태는, 기판에 포토레지스트막 재료 또는 포토레지스트 하층막 재료를 도포한 후, 노광 공정 전에, 상기 본 발명의 시너 조성물을 상기 기판 상에 도포하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0096] 또, 본 발명의 다른 실시형태는, 기판 상에 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 형성하는 공정과, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 상기 본 발명의 시너 조성물을 이용하여 제거하는 공정을 포함하는, 반도체 디바이스의 제조 방법이다.

[0097] 당해 실시형태에 있어서, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 상기 기판의 에지 및/또는 이면에 상기 시너 조성물을 접촉시켜, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 태양이 바람직하다.

[0098] 또한, 이 실시형태에 있어서, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 상기 기판을 회전시키면서, 상기 기판의 에지 및/또는 이면에 상기 시너 조성물을 분사시켜, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 태양도 바람직하다.

[0099] 또한, 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 공정 후에, 상기 기판에 잔류하는 상기 시너 조성물을 건조시키는 공정을 추가로 포함하는 태양도 바람직하다.

[0100] 또한, 상기 포토레지스트막을 소프트 베이킹하는 공정과, 상기 소프트 베이킹된 포토레지스트막을 마스크를 이용하여 부분적으로 노광하는 공정과, 상기 노광된 포토레지스트막을 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 공정을 추가로 포함하는 태양도 바람직하다.

[0101] 또, 상기 기판의 에지 및/또는 이면에 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막이 형성되어 있는 경우에, 상기 기판 상에 상기 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 형성한 후에, 상기 기판의 에지 및/또는 이면의 포토레지스트막 또는 포토레지스트 하층막을 제거하는 공정을 추가로 포함하는 태양도 바람직하다.

[0102] 상기 시너 조성물로 기판을 처리한 후, 포토레지스트나 포토레지스트 하층막을 도포함으로써, 적은 양의 포토레지스트나 포토레지스트 하층막으로 기판을 도포할 수 있도록 할 수 있어, 공정 비용 및 생산성이 향상된다.

[0103] 본 발명의 반도체 디바이스의 제조 방법은, 상기 시너 조성물로 상기 기판을 처리한 후, 포토레지스트나 포토레지스트 하층막을 도포하고, 노광 공정 전에, 추가로 상기 시너 조성물로 상기 기판을 처리하는 공정을 구비할 수 있다.

[0104] 상기 공정에 있어서, 추가로 시너 조성물로 기판을 처리함으로써, 노광 공정 전에, 기판의 주연부 또는 후면부에 도포된 불필요한 포토레지스트나 포토레지스트 하층막을 신속하고 또한 효과적으로 제거할 수 있다.

[0105] **실시예**

[0106] 이하에 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 전혀 제한을 받는 것은 아니다. 한편, 실시예 중의 측정치는 이하의 방법 혹은 장치를 이용하여 측정했다.

[0107] (1) 수지의 구성 단위의 함유 비율

[0108] 수지의 구성 단위의 함유 비율은, ^{13}C -NMR(형식 「JNM-ECA500」, 니혼 전자 주식회사제, 125MHz)을 이용하고, 증클로로폼을 용매로서 사용하여, ^{13}C 의 정량 모드로 1024회의 적산을 행하여 측정했다.

[0109] (2) 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 분자량 분포(Mw/Mn)

[0110] 수지의 Mw 및 Mn은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로, 하기 조건에서, 폴리스타이렌을 표준 물질로 하여 측정했다.

- [0111] · 장치명: 히타치제 LaChrom 시리즈
- [0112] · 검출기: RI 검출기 L-2490
- [0113] · 칼럼: 도소제 TSKgel GMHHR-M 2개+가이드 칼럼 HHR-H
- [0114] · 용매: THF(안정제 함유)
- [0115] · 유속: 1mL/min
- [0116] · 칼럼 온도: 40℃
- [0117] 그리고, 산출한 수지의 Mw와 Mn의 비 $[Mw/Mn]$ 를, 당해 수지의 분자량 분포의 값으로서 산출했다.
- [0118] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 용매는 이하와 같다.
- [0119] <성분(B1)>
- [0120] · ABM: 2-아세톡시아이소부티르산 메틸, 상기 일반식(b-1) 중, R^0 이 아세틸기이고, R^1 이 메틸기인 화합물.
- [0121] · iPAIB: 2-아세톡시아이소부티르산 아이소프로필, 상기 일반식(b-1) 중, R^0 이 아세틸기이고, R^1 이 i-프로필기인 화합물.
- [0122] <성분(B2)>
- [0123] · PGMEA: 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트
- [0124] · HBM: 2-하이드록시아이소부티르산 메틸
- [0125] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 수지는 이하와 같다.
- [0126] (i) 크레졸 노볼락 수지 EP4080G(아사히 유키자이 주식회사제)
- [0127] (ii) 하이드록시스타이렌/t-부틸 아크릴레이트/스타이렌=3/1/1(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(마루젠 석유화학 주식회사제, Mw=12,000)
- [0128] (iii) MADM(2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트)/GBLM(α -메타크로일옥시- γ -부티로락톤)=25/75(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(Mn=3770)
- [0129] (iv) XBisN-1: 13-(바이페닐-4-일)-13H-다이벤조잔텐-3,10-다이올(「W02013/024778호」를 참고로 합성했다.)
- [0130] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 산 발생제는 이하와 같다.
- [0131] · 산 발생제(i): WPAG336(후지필름 와코 준야쿠사제)
- [0132] · 산 발생제(ii): WPAG145(후지필름 와코 준야쿠사제)
- [0133] · 산 발생제(iii): 트라이페닐설포늄 노나플루오로부테인설포네이트(Sigma-Aldrich사제)
- [0134] · 산 발생제(iv): TPS-C1(Heraeus사제)
- [0135] · 산 발생제(v): TPS-N3(Heraeus사제)
- [0136] · 산 발생제(vi): DTBPIO-C1(Heraeus사제)
- [0137] · 산 발생제(vii): MDT(Heraeus사제)
- [0138] [용해성 평가]
- [0139] 실시예 1a~4a, 1b~7b, 비교예 1a~4a, 1b~7b
- [0140] 실시예로서 용매에 2-아세톡시아이소부티르산 메틸(ABM), 비교예로서 용매에 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트(PGMEA)를 이용하여, 표 1~표 2에 나타내는 수지(i)~(iv) 및 산 발생제(i)~(vii)에 대한 용해성 평가를 행했다.
- [0141] 용제 중에 수지 농도가 (i) 30wt%, (ii) 35wt%, (iii) 15wt%, (iv) 25wt%가 되도록 수지를 투입하고, 실온에서 24시간 교반 후의 상태를 육안으로 이하의 기준으로 평가했다.

[0142]

평가 A: 용해(육안으로 청징한 용액을 확인)

[0143]

평가 C: 불용(육안으로 탁한 용액을 확인)

[0144]

산 발생제(i)~(vii)은, 용제 중에 산 발생제 농도가 10wt%가 되도록 산 발생제를 투입하고, 실온에서 1시간 교반 후의 상태를 육안으로 이하의 기준으로 평가했다.

[0145]

평가 A: 용해(육안으로 청징한 용액을 확인)

[0146]

평가 C: 불용(육안으로 탁한 용액을 확인)

[0147]

결과를 표 1~표 2에 나타낸다.

표 1

	수지	수지	수지	수지
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
실시예	1 a	2 a	3 a	4 a
ABM	A	A	A	A
비교예	1 a	2 a	3 a	4 a
PGMEA	A	A	A	C

[0148]

표 2

	산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제
	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)
실시예	1 b	2 b	3 b	4 b	5 b	6 b	7 b
ABM	A	A	A	A	A	A	A
비교예	1 b	2 b	3 b	4 b	5 b	6 b	7 b
PGMEA	C	C	A	A	A	A	A

[0149]

[0150]

본 발명의 시너 조성물을 이용하면, 수지(i)~(iv) 및 산 발생제(i)~(vii)에 대한 용해성은, 모두 우수하여, 특히 EBR 용도나 리워크 용도용의 시너 조성물로서 유용한 것을 확인할 수 있었다. 그 한편으로, 비교예의 시너 조성물을 이용하면, 수지(i)~(iv) 및 산 발생제(i)~(vii)에 대한 용해성은, 일부, 불용인 것이 확인되어, 시너 조성물로서는 유용하지는 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0151]

이와 같이 본 실시형태의 요건을 만족시키는 시너 조성물을 이용한 경우는, 당해 요건을 만족시키지 않는 비교예의 시너 조성물에 비해, 양호한 용해성을 부여할 수 있다. 상기한 본 실시형태의 요건을 만족시키는 한, 실시예에 기재한 시너 조성물 이외에 대해서도 마찬가지로의 효과를 나타낸다.

[0152]

[용해성 평가]

[0153]

표 3 및 표 4에 나타내는 용매를 사용하여, 각각 실시예 A1-1~2-3 및 비교예 A1-1~2-1의 시너 조성물을 조제했다. 이들 시너 조성물을 이용하여, 표 3 및 표 4에 나타내는 수지(i)~(iv) 및 산 발생제(i)~(ii)에 대한 용해성 평가를 행했다.

[0154]

<용매>

[0155]

ABM: 2-아세톡시아이소부티르산 메틸(「W02020/004466호」를 참고로 합성했다)

[0156]

iPAIB: 2-아세톡시아이소부티르산 아이소프로필(「W02020/004466호」를 참고로 합성했다)

[0157]

HBM: 2-하이드록시아이소부티르산 메틸(미쓰비시 가스 화학사제)

[0158]

PGMEA: 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트(도쿄 화학공업 주식회사제)

- [0159] <수지>
- [0160] (i) 크레졸 노볼락 수지 EP4080G(아사히 유키자이 주식회사제)
- [0161] (ii) 하이드록시스타이렌/t-부틸 아크릴레이트/스타이렌=3/1/1(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(마루젠 석유화학 주식회사제, Mw=12,000)
- [0162] (iii) MADM(2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트)/GBLM(α -메타크로일옥시- γ -부티로락톤)=25/75(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(Mn=3770)
- [0163] (iv) XBisN-1: 13-(바이페닐-4-일)-13H-다이벤조잔텐-3,10-다이올(「W02013/024778호」를 참고로 합성했다.)
- [0164] <산 발생제>
- [0165] (i): WPAG336(후지필름 와코 준야쿠사제)
- [0166] (ii): WPAG145(후지필름 와코 준야쿠사제)
- [0167] 표 3, 4에 나타내는 시너 조성물 중에 수지 농도가 (i) 30wt%, (ii) 35wt%, (iii) 15wt%, (iv) 25wt%가 되도록 수지를 투입하고, 표 3, 4에 나타내는 산 발생제 농도가 1wt%가 되도록 산 발생제를 투입했다. 실온에서 24시간 교반 후의 상태를 육안으로 이하의 기준으로 평가했다.
- [0168] 평가 S: 용해(육안으로 청정한 용액을 확인)
- [0169] 평가 A: 거의 용해(육안으로 거의 청정한 용액을 확인)
- [0170] 평가 C: 불용(육안으로 탁한 용액을 확인)
- [0171] 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다.

표 3

	용매	수지	수지	수지	수지
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제
		(i)	(i)	(i)	(i)
실시예 A 1-1	ABM	S	S	A	S
실시예 A 1-2	i P A I B/HB M (9:1 중량비)	S	S	S	S
실시예 A 1-3	i P A I B/HB M (5:5 중량비)	S	S	S	S
비교예 A 1-1	P G M E A	C	C	C	C

[0172]

표 4

	용매	수지	수지	수지	수지
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제
		(ii)	(ii)	(ii)	(ii)
실시예 A 2-1	ABM	S	S	A	S
실시예 A 2-2	i P A I B/HB M (9 : 1 중량비)	S	S	S	S
실시예 A 2-3	i P A I B/HB M (5 : 5 중량비)	S	S	S	S
비교예 A 2-1	P G M E A	C	C	C	C

[0173]

[0174]

표 3으로부터, 실시예 A1-1~A1-3에서 조제한 시너 조성물은, 비교예 A1-1의 시너 조성물에 비해, 수지 및 산 발생제에 대한 용해성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0175]

표 4로부터, 실시예 A2-1~A2-3에서 조제한 시너 조성물은, 비교예 A2-1의 시너 조성물에 비해, 수지 및 산 발생제에 대한 용해성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0176]

본 발명의 시너 조성물은, 다양한 포토레지스트막, 포토레지스트 하층막(하부 반사 방지판(BARC)이나 스핀 온 카본막 등의 포토레지스트의 하층에 도포하는 막)이나 포토레지스트 상층막(상부 반사 방지막(TARC))에 대해서, 우수한 용해도를 갖고 있어, EBR 특성, 리워크 특성, 및 포토레지스트막, 포토레지스트 하층막이나 포토레지스트 상층막의 도포 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, RRC 특성도 우수하다. 특히, g선, i선, KrF, ArF, EUV 또는 EB용의 포토레지스트의 경우, 구성하는 포토레지스트의 기본 구조가 상이하기 때문에, 이들 모두의 용해성 및 도포성을 향상시키기 위해서, 유기 용매의 조성 함유량을 조절하는 것이 필요하지만, 본 발명의 시너 조성물은, 이것을 만족시키는 것이다. 상기한 본 실시형태의 요건을 만족시키는 한, 실시예에 기재한 시너 조성물 이외에 대해서도 마찬가지로의 효과를 나타낸다.