(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0039091
(43) 공개일자 2024년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/09 (2006.01) *C08F 220/18* (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/091 (2013.01)
C08F 220/18 (2022.08)
(21) 출원번호 10-2023-7042750
(22) 출원일자(국제) 2022년07월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년12월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/028577
(87) 국제공개번호 WO 2023/008355
국제공개일자 2023년02월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-125373 2021년07월30일 일본(JP)
JP-P-2021-147669 2021년09월10일 일본(JP)

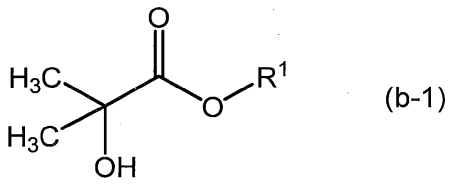
(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 찌요다구 마루노우찌 2-쪼메 5-2
(72) 발명자
오카다 다쿠미
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 182반치 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 니이가타 연구소 내
호시노 료스케
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 182반치 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 니이가타 연구소 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **레지스트 보조막 조성물, 및 해당 조성물을 이용한 패턴의 형성 방법**

(57) 요 약

본 발명에 의하면, 수지(A), 및 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 레지스트 보조막 조성물로서, 상기 레지스트 보조막 조성물의 전량 기준으로의 유효 성분의 함유량이 45질량% 이하인, 레지스트 보조막 조성물을 제공할 수 있다.



(b-1)

[상기 식(b-1) 중, R^1은, 탄소수 1~10의 알킬기이다.]

(52) CPC특허분류
C08F 220/28 (2022.08)
G03F 7/039 (2013.01)
G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)

(72) 발명자
사토 히데유키
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 182 반치 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 니이가타 연구소 내
가타기리 마사유키
일본 니이가타켄 니이가타시 기타쿠 다유하마 182 반치 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 니이가타 연구소 내
스즈키 슈
일본 가나가와켄 히라쓰카시 히가시야와타 5초메 6반 2고 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 히라쓰카 연구소 내
에치고 마사토시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고 미쓰비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 내

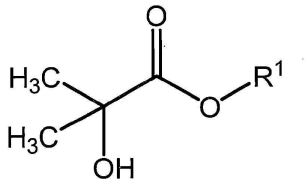
명 세 서

청구범위

청구항 1

수지(A), 및 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 레지스트 보조막 조성물로서,

상기 레지스트 보조막 조성물의 전량 기준으로의 유효 성분의 함유량이 45질량% 이하인, 레지스트 보조막 조성물.



(b-1)

〔상기 식(b-1) 중, R^1은, 탄소수 1~10의 알킬기이다.〕

청구항 2

제 1 항에 있어서,

감광제 및 산 발생제로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(C)를 추가로 함유하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 일반식(b-1) 중의 R^1이, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기인, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(b-1) 중의 R^1이, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기인, 레지스트 보조막 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)를 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸 및 1-메톡시-2-프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세

틸옥시아이소뷰티르산 메틸 및 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매(B2)가, 상기 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 이하 포함되는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 용매(B2)가, 상기 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 0.0001질량% 이상 포함되는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

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

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A)가 노볼락형 수지(A1)을 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A)가 에틸렌성 불포화형 수지(A2)를 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A)가 고탄소형 수지(A3)을 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 14

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수지(A)가 규소 함유형 수지(A4)를 포함하는, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트 보조막이, 레지스트 하층막인, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 레지스트 보조막이, 레지스트 중간층막인, 레지스트 보조막 조성물.

청구항 17

기판 상에, 제 15 항에 기재된 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(A-1)과,

상기 레지스트 하층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(A-2)와,

상기 공정(A-2) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상을 행하는 공정(A-3)

을 포함하는 패턴의 형성 방법.

청구항 18

기판 상에, 제 15 항에 기재된 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1)과,

상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2)와,

상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(B-3)과,

상기 공정(B-3) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4)와,

상기 공정(B-4) 후, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 해서 상기 레지스트 중간층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 중간층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-5)

를 포함하는 패턴의 형성 방법.

청구항 19

기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1)과,

상기 레지스트 하층막 상에, 제 16 항에 기재된 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2)와,

상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(B-3)과,

상기 공정(B-3) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4)와,

상기 공정(B-4) 후, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 해서 상기 레지스트 중간층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 중간층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-5)

를 포함하는 패턴의 형성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 레지스트 보조막 조성물, 및 해당 조성물을 이용한 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 반도체 소자의 고집적화와 고속도화에 수반하여, 패턴 룰의 미세화가 요구되고 있다. 그러한 가운데, 현재 범용 기술로서 이용되고 있는 광 노광을 이용한 리소그래피에 있어서는, 이용되는 광원에 대해서 어떻게 보다 미세하고 또한 고정밀도인 패턴 가공을 행할지에 대하여 여러 가지 기술 개발이 행해지고 있다.

[0003] 레지스트 패턴 형성 시에 사용하는 리소그래피용의 광원으로서, 집적도가 낮은 부분에서는 수은등의 g선(436nm) 혹은 i선(365nm)을 광원으로 하는 광 노광이 널리 이용되고 있다. 한편, 집적도가 높아 미세화가 필요한 부분에서는, 보다 단파장의 KrF 엑시머 레이저(248nm)나 ArF 엑시머 레이저(193nm)를 이용한 리소그래피도 실용화되고 있고, 미세화가 더 필요한 최첨단 세대에서는 극단자외선(EUV, 13.5nm)에 의한 리소그래피도 실용화가 가까워지고 있다. 또한, 미세화를 향상시키기 위해서, 포토레지스트의 성능을 향상시키기 위한 여러 가지 레지스트 보조막이 사용되고 있다.

[0004] KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저의 적용에 수반하여 활성 광선의 기판으로부터의 난반사나 정재파의 영향이 큰 문제가 되어, 포토레지스트와 피가공 기판 사이에 반사를 방지하는 역할을 담당하는 레지스트 하층막으로서, 반사 방지막(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)을 마련하는 방법이 널리 채용되게 되었다.

[0005] 반사 방지막으로서는, 타이타늄, 이산화 타이타늄, 질화 타이타늄, 산화 크로뮴, 카본, α-실리콘 등의 무기 반사 방지막과, 흡광성 물질과 고분자 화합물로 이루어지는 유기 반사 방지막이 알려져 있다. 전자는 막 형성에 진공 증착 장치, CVD 장치, 스퍼터링 장치 등의 설비를 필요로 하는 데 반해, 후자는 특별한 설비를 필요로 하지 않는 점에서 유리하다고 여겨져, 수많은 검토가 행해지고 있다.

[0006] 예를 들면, 가교 반응기인 하이드록실기와 흡광기를 동일 분자 내에 갖는 아크릴 수지형 반사 방지막(특허문헌 1 참조), 가교 반응기인 하이드록실기와 흡광기를 동일 분자 내에 갖는 노볼락 수지형 반사 방지막(특허문헌 2 참조) 등을 들 수 있다.

[0007] 유기 반사 방지막 재료로서 요망되는 물성으로서는, 광이나 방사선에 대해서 큰 흡광도를 가질 것, 포토레지스트층과의 인터믹싱이 일어나지 않을 것(레지스트 용제에 불용일 것), 도포 시 또는 가열 건조 시에 반사 방지막 재료로부터 상도(上塗) 레지스트 중으로의 저분자 확산물이 없을 것, 포토레지스트에 비해 큰 드라이 에칭 속도를 가질 것(비특허문헌 1 참조) 등이 기재되어 있다.

[0008] EUV 리소그래피를 이용한 디바이스 제작 공정에서는, 하지 기판이나 EUV에 의해 미쳐지는 악영향에 의해, EUV 리소그래피용 레지스트의 패턴이 푸팅 형상이나 언더컷 형상이 되어, 스트레이트 형상의 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 없거나, EUV에 대해서 감도가 낮아 충분한 스루풋이 얻어지지 않는 등의 문제가 생긴다. 그 때문에, EUV 리소그래피 공정에서는, 반사 방지능을 갖는 레지스트 하층막(반사 방지막)은 불필요하지만, 이들의 악영향을 저감하여, 스트레이트 형상의 양호한 레지스트 패턴을 형성하고, 레지스트 감도를 향상시키는 것을 가능하게 하는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막이 필요해진다.

[0009] 또한, EUV 리소그래피용 레지스트 하층막은, 성막 후, 위에 레지스트가 도포되기 때문에, 반사 방지막과 마찬가지로, 레지스트층과의 인터믹싱이 일어나지 않을 것(레지스트 용제에 불용일 것), 레지스트와의 밀착성이 우수할 것이 필수의 특성이다.

[0010] 또, EUV 리소그래피를 이용하는 세대에서는, 레지스트 패턴폭이 매우 미세해지기 때문에, EUV 리소그래피용 레지스트는 박막화가 요망된다. 그 때문에, 유기 반사 방지막의 에칭에 의한 제거 공정에 걸리는 시간을 대폭으로 감소시킬 필요가 있어, 박막으로 사용 가능한 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막, 혹은 EUV 리소그래피용 레지스트와의 에칭 속도의 선택비가 큰 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막이 요구된다.

[0011] 또한, 이와 같이 레지스트 패턴의 세선화가 진행되면, 전형적인 레지스트 패턴 형성 방법으로서 이용되는 단층 레지스트법에서는, 패턴 선폭에 대한 패턴의 높이의 비(어스펙트비)가 커져, 현상 시에 현상액의 표면 장력에 의해 패턴 무너짐을 일으키는 것은 잘 알려져 있다. 그래서, 단차 기판 상에 고(高)어스펙트비의 패턴을 형성하기 위해서는, 드라이 에칭 특성이 상이한 막을 적층시켜 패턴을 형성하는 다층 레지스트법이 우수한 것이 알려져 있다. 그리고, 규소 함유 감광성 폴리머에 의한 포토레지스트층과, 탄소와 수소 및 산소를 주구성 원소로 하는 유기계 폴리머, 예를 들면 노볼락계 폴리머에 의한 하층을 조합한 2층 레지스트법(예를 들면, 특허문헌 3 참조)이나, 단층 레지스트법에 이용되는 유기계 감광성 폴리머에 의한 포토레지스트층과 규소계 폴리머 혹은 규소계 CVD막에 의한 중간층과 유기계 폴리머에 의한 하층을 조합한 3층 레지스트법(예를 들면, 특허문헌 4 참조)이 개발되어 있다.

[0012] 이 3층 레지스트법에서는, 우선, 플루오로카본계의 드라이 에칭 가스를 이용하여 포토레지스트층의 패턴을 규소 함유의 중간층에 패턴 전사한 후, 그 패턴을 마스크로 해서, 산소 함유 가스에 의해 탄소 및 수소를 주구성 원소로 하는 유기 하층막에 드라이 에칭으로 패턴 전사하고, 이것을 마스크로 해서 피가공 기판 상에 드라이 에칭으로 패턴 형성을 행한다. 그러나, 20nm 세대 이후의 반도체 소자 제조 프로세스에서는, 이 유기 하층막 패턴을 하드 마스크로 해서 피가공 기판에 드라이 에칭으로 패턴 전사하면, 당해 하층막 패턴에서 꼬이거나 구부러지거나 하는 현상이 보이고 있다.

[0013] 피가공 기판 상에 형성되는 카본 하드 마스크로서는, 메테인 가스, 에테인 가스, 아세틸렌 가스 등을 원료로 해서 CVD법으로 제작한 어모퍼스 카본(이후, CVD-C)막이 일반이다. 이 CVD-C막에서는, 막 중의 수소 원자를 극히 적게 할 수 있고, 상기와 같은 패턴의 꼬임이나 구부러짐에 대해서 매우 유효하다는 것이 알려져 있다. 그러나, 하지의 피가공 기판에 단차가 있는 경우, CVD 프로세스의 특성상 이와 같은 단차를 플랫하게 매립하는 것이 곤란한 것도 알려져 있다. 그 때문에, 단차가 있는 피가공 기판을 CVD-C막으로 매립한 후, 포토레지스트로 패터닝하면, 피가공 기판의 단차의 영향으로 포토레지스트의 도포면에 단차가 발생하고, 그 때문에 포토레지스트의 막두께가 불균일해져, 결과로서 리소그래피 시의 초점 유도(裕度)나 패턴 형상이 열화한다.

[0014] 한편, 피가공 기판 바로 위에 형성되는 카본 하드 마스크로서의 하층막을 스핀 코팅 도포법에 의해 형성한

경우, 단차 기판의 단차를 평탄하게 매립할 수 있는 장점이 있는 것이 알려져 있다. 이 하층막 재료로 당해 기판을 평탄화하면, 그 위에 성막하는 규소 함유 중간층이나 포토레지스트의 막 두께 변동이 억제되어, 리소그래피의 초점 유도를 확대할 수 있고, 정상적인 패턴을 형성할 수 있다.

[0015] 그래서, 피가공 기판의 드라이 에칭 가공을 행할 때에 에칭 내성이 높고, 피가공 기판 상에 높은 평탄성을 가지는 막의 형성이 가능한 스핀 코팅 도포법에 의해 형성할 수 있는 하층막 재료(스핀 온 카본막 재료) 및 하층막(스핀 온 카본막)을 형성하기 위한 방법이 요구되고 있다.

[0016] 일반적으로, 스핀 온 카본막에는 탄소 함량이 큰 재료가 이용된다. 이와 같이 탄소 함량이 큰 재료를 레지스트 하층막에 이용하면, 기판 가공 시의 에칭 내성이 향상되고, 그 결과, 보다 정확한 패턴 전사가 가능해진다. 이와 같은 스핀 온 카본막으로서는, 페놀 노볼락 수지가 잘 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 5 참조). 또한, 아세나프틸렌계의 중합체를 함유하는 레지스트 스핀 온 카본막 조성물에 의해 형성된 스핀 온 카본막이 양호한 특성을 나타내는 것이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 6 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 미국 특허 제5919599호 명세서

(특허문헌 0002) 미국 특허 제5693691호 명세서

(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2000-143937호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허공개 2001-40293호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특허공개 2010-15112호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특허공개 2005-250434호 공보

비특허문헌

[0018] (비특허문헌 0001) Proc. SPIE, Vol. 3678, 174-185(1999).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 이와 같이 반도체 소자나 액정 소자 등의 각종 디바이스를 제조할 때에 이용되는 포토레지스트 보조막 재료에는, 그 디바이스의 종류에 따라, 요구되는 특성이 상이하다. 그 때문에, 각종 디바이스의 제조에 적합한 레지스트 보조막의 형성이 가능한 포토레지스트 보조막 재료가 요구되고 있다.

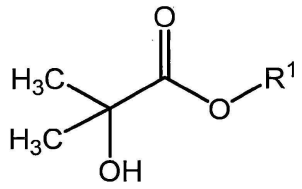
과제의 해결 수단

[0020] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 수지와 특정 구조를 갖는 화합물을 포함하는 용매를 함유하고, 유효 성분의 함유량이 소정치 이하로 제한된 레지스트 보조막 조성물에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견했다. 즉, 본 발명은 이하와 같다.

[0021] [1] 수지(A), 및 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유하는 레지스트 보조막 조성물로서,

[0022] 상기 레지스트 보조막 조성물의 전량 기준으로의 유효 성분의 함유량이 45질량% 이하인, 레지스트 보조막 조성물.

[0023] [화학식 1]



(b-1)

[0024]

[0025] 〔상기 식(b-1) 중, R^1은, 탄소수 1~10의 알킬기이다.〕

[0026] [2] 감광제 및 산 발생제로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(C)를 추가로 함유하는, 상기 [1]에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0027] [3] 상기 일반식(b-1) 중의 R^1이, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0028] [4] 상기 일반식(b-1) 중의 R^1이, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0029] [5] 상기 용매(B)가, 상기 화합물(B1) 이외의 용매(B2)를 포함하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0030] [6] 상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 및 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 상기 [5]에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0031] [7] 상기 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 및 1-메톡시-2-프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는, 상기 [5]에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0032] [8] 상기 용매(B2)가, 상기 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 이하 포함되는, 상기 [5]~[7] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0033] [9] 상기 용매(B2)가, 상기 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 0.0001질량% 이상 포함되는, 상기 [8]에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0034] [10] 상기 용매(B2)가, 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 100질량% 미만으로 포함되는, 상기 [5]~[9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0035] [11] 상기 수지(A)가 노볼락형 수지(A1)을 포함하는, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0036] [12] 상기 수지(A)가 에틸렌성 불포화형 수지(A2)를 포함하는, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0037] [13] 상기 수지(A)가 고탄소형 수지(A3)을 포함하는, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0038] [14] 상기 수지(A)가 규소 함유형 수지(A4)를 포함하는, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0039] [15] 상기 레지스트 보조막이, 레지스트 하층막인, 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0040] [16] 상기 레지스트 보조막이, 레지스트 중간층막인, 상기 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 보조막 조성물.

[0041] [17] 기판 상에, 상기 [15]에 기재된 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(A-

1)과,

[0042] 상기 레지스트 하층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(A-2)와,

[0043] 상기 공정(A-2) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상을 행하는 공정(A-3)

[0044] 을 포함하는 패턴의 형성 방법.

[0045] [18] 기판 상에, 상기 [15]에 기재된 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1)과,

[0046] 상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2)와,

[0047] 상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(B-3)과,

[0048] 상기 공정(B-3) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4)와,

[0049] 상기 공정(B-4) 후, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 해서 상기 레지스트 중간층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 중간층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-5)

[0050] 를 포함하는 패턴의 형성 방법.

[0051] [19] 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1)과,

[0052] 상기 레지스트 하층막 상에, 상기 [16]에 기재된 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2)와,

[0053] 상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(B-3)과,

[0054] 상기 공정(B-3) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4)와,

[0055] 상기 공정(B-4) 후, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 해서 상기 레지스트 중간층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 중간층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-5)

[0056] 를 포함하는 패턴의 형성 방법.

발명의 효과

[0057] 본 발명의 적합한 일 태양의 레지스트 보조제 조성물은, 수지를 포함하는 유효 성분의 함유량이 소정치 이하로 제한되고 있음에도 불구하고, 각종 디바이스의 제조에 적합한 레지스트 보조막의 형성이 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 〔레지스트 보조막 조성물〕

[0059] 본 발명의 레지스트 보조막 조성물은, 수지(A)(이하, 「성분(A)」라고도 한다), 및 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)(이하, 「성분(B)」이라고도 한다)를 함유한다. 한편, 본 발명에 있어서, 「레지스트 보조막」이란, 레지스트의 상층에 이용하는 막이나 레지스트의 하층에 이용하는 막 모두를 나타내고, 예를 들면, 레지스트 상층막, 레지스트 중간층막이나 레지스트 하층막을 포함한다.

[0060] 또한, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 감광제 및 산 발생제로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(C)(이하, 「성분(C)」라고도 한다)를 추가로 함유하는 것이 바람직하다.

[0061] 그리고, 본 발명의 레지스트 보조막 조성물에 있어서는, 유효 성분의 함유량을, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 45질량% 이하로 제한하고 있다.

[0062] 본 명세서에 있어서, 「유효 성분」이란, 레지스트 보조막 조성물에 포함되는 성분 중, 성분(B)를 제외한 성분을 의미한다. 구체적으로는, 수지(A) 및 첨가제(C)나, 후술하는 다른 첨가제로서 함유할 수 있는, 산 가교제, 산 확산 제어제, 용해 촉진제, 용해 제어제, 증감제, 계면활성제, 유기 카복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그의

유도체, 염료, 안료, 접착 조제, 할레이션 방지제, 보존 안정제, 소포제, 형상 개량제 등이 해당한다.

[0063] 일반적으로, 예를 들면, 에칭 마스크로서 적용하기 위해서는, 후막인 레지스트 보조막의 형성을 행할 필요가 있지만, 수지의 함유량이 적은 레지스트 보조막 조성물을 이용한 경우에는, 후막인 레지스트 보조막의 형성은 어려워진다.

[0064] 이에 반해서, 본 발명의 레지스트 보조막 조성물은, 용매로서, 일반식(b-1)로 표시되는 화합물을 이용함으로써, 수지를 포함하는 유효 성분의 함유량을 45질량% 이하로 저감했다고 하더라도, 후막인 레지스트 보조막의 형성이 가능한 포토레지스트 보조막 재료가 될 수 있다. 또한, 본 발명의 레지스트 보조막 조성물은, 유효 성분의 함유량을 45질량% 이하로 저감하고 있기 때문에, 경제적인 점에서도 우위성이 있다.

[0065] 한편, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 유효 성분의 함유량은, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%)에 대해서, 42질량% 이하, 40질량% 이하, 36질량% 이하, 31질량% 이하, 26질량% 이하, 23질량% 이하, 20질량% 이하, 18질량% 이하, 16질량% 이하, 12질량% 이하, 10질량% 이하, 6질량% 이하, 또는 3질량% 이하로, 용도에 따라서 적절히 설정해도 된다.

[0066] 한편으로, 유효 성분의 함유량은, 하한에 대해서도 용도에 따라서 적절히 설정되지만, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%)에 대해서, 1질량% 이상, 2질량% 이상, 4질량% 이상, 7질량% 이상, 또는 10질량% 이상으로 할 수 있다.

[0067] 한편, 유효 성분의 함유량은, 전술한 상한치 및 하한치의 각각의 선택지 중에서 적절히 선택하여, 임의의 조합으로 규정할 수 있다.

[0068] 한편, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 후막인 레지스트 보조막의 형성이 가능한 포토레지스트 보조막 재료로 하는 관점에서, 유효 성분 중의 성분(A)의 함유 비율로서는, 레지스트 보조막 조성물에 포함되는 유효 성분의 전량(100질량%)에 대해서, 바람직하게는 50～100질량%, 보다 바람직하게는 60～100질량%, 더 바람직하게는 70～100질량%, 보다 더 바람직하게는 75～100질량%, 특히 바람직하게는 80～100질량%이다.

[0069] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 용도에 따라서, 상기 성분(A)～(C) 이외에도 다른 성분을 함유해도 된다.

[0070] 단, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 성분(A), (B) 및 (C)의 합계 함유량은, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 바람직하게는 30～100질량%, 보다 바람직하게는 40～100질량%, 더 바람직하게는 60～100질량%, 보다 더 바람직하게는 80～100질량%, 특히 바람직하게는 90～100질량%이다.

[0071] 이하, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 포함되는 각 성분의 상세에 대하여 설명한다.

[0072] <성분(A): 수지>

[0073] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 포함되는 수지(A)로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저용의 반사 방지막 또는 EUV 리소그래피용의 포토레지스트 하층막 재료용의 수지나, 2층 레지스트법이나 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 카본막용의 고탄소 농도 수지나, 2층 레지스트법이나 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 유리막용의 규소 함유계 수지, 나아가서는 오염 방지, 불필요한 파장의 광의 제거, 또는 액침 노광에 대응하기 위한 방수를 목적으로 한 포토레지스트의 상층막용의 수지를 사용할 수 있고, 용도에 따라서 적절히 선택된다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「수지」란, 소정의 구성 단위를 갖는 중합체에 더하여, 소정의 구조를 갖는 화합물도 의미한다.

[0074] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지의 중량 평균 분자량(Mw)으로서는, 바람직하게는 500～50,000, 보다 바람직하게는 1,000～40,000, 더 바람직하게는 1,000～30,000이다.

[0075] 본 발명의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 성분(A)의 함유량은, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 45질량% 이하, 42질량% 이하, 40질량% 이하, 35질량% 이하, 31질량% 이하, 26질량% 이하, 23질량% 이하, 20질량% 이하, 18질량% 이하, 16질량% 이하, 12질량% 이하, 10질량% 이하, 6질량% 이하, 또는 3질량% 이하로, 용도에 따라서 적절히 설정해도 된다.

[0076] 또한, 성분(A)의 함유량은, 하한에 대해서도 용도에 따라서 적절히 설정되지만, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 1질량% 이상, 2질량% 이상, 4질량% 이상, 7질량% 이상, 또는 10질량% 이상으로 할 수 있다.

[0077] 한편, 성분(A)의 함유량은, 전술한 상한치 및 하한치의 각각의 선택지 중에서 적절히 선택하여, 임의의 조합으로 규정할 수 있다.

[0078] 레지스트 보조막 조성물은, KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저용의 반사 방지막 또는 EUV 리소그래피용의 포토레지스트 하층막 재료, 2층 레지스트법이나 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 카본막, 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 유리막으로서 적합하게 이용된다.

[0079] 예를 들면, KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저용의 반사 방지막 또는 EUV 리소그래피용의 포토레지스트 하층막 재료로 하는 경우 등에는, 수지(A)는, 노볼락형 수지(A1) 또는 에틸렌성 불포화형 수지(A2)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0080] 또한, 2층 레지스트법이나 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 카본막으로 하는 경우에는, 고탄소형 수지(A3), 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 유리막으로 하는 경우에는, 규소 함유형 수지(A4)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0081] 한편, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 포함되는 수지(A)는, 이들 수지(A1), (A2), (A3) 및 (A4)로부터 선택되는 1종만을 함유해도 되고, 2종 이상을 조합하여 함유해도 된다.

[0082] 또한, 수지(A)로서는, 수지(A1), (A2), (A3) 및 (A4) 이외의 다른 수지를 함유해도 된다.

[0083] 단, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A) 중의 수지(A1), (A2), (A3) 및 (A4)의 합계 함유 비율은, 수지(A)의 전량(100질량%)에 대해서, 바람직하게는 60～100질량%, 보다 바람직하게는 70～100질량%, 더 바람직하게는 80～100질량%, 보다 더 바람직하게는 90～100질량%, 특히 바람직하게는 95～100질량%이다.

[0084] 이하, 이들 수지(A1), (A2), (A3) 및 (A4)에 대하여 설명한다.

[0085] [노볼락형 수지(A1)]

[0086] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 노볼락형 수지(A1)로서는, 예를 들면, 페놀류와, 알데하이드류 및 케톤류 중 적어도 한쪽을 산성 촉매(예를 들면, 염산, 황산, 옥살산 등)의 존재하에서 반응시켜 얻어지는 수지를 들 수 있다. 노볼락형 수지(A1)은 특별히 한정되지 않고, 공지된 수지가 사용되며, 예를 들면, 일본 공개공보 2009-173623호, 국제 특허공보 2013-024779호, 국제 특허공보 2015-137486호에서 예시되는 수지를 적용할 수 있다.

[0087] 페놀류로서는, 예를 들면, 페놀, 오쏘크레졸, 메타크레졸, 파라크레졸, 2,3-다이메틸페놀, 2,5-다이메틸페놀, 3,4-다이메틸페놀, 3,5-다이메틸페놀, 2,4-다이메틸페놀, 2,6-다이메틸페놀, 2,3,5-트라이메틸페놀, 2,3,6-트라이메틸페놀, 2-t-뷰틸페놀, 3-t-뷰틸페놀, 4-t-뷰틸페놀, 2-메틸레조시놀, 4-메틸레조시놀, 5-메틸레조시놀, 4-t-뷰틸카테콜, 2-메톡시페놀, 3-메톡시페놀, 2-프로필페놀, 3-프로필페놀, 4-프로필페놀, 2-아이소프로필페놀, 2-메톡시-5-메틸페놀, 2-t-뷰틸-5-메틸페놀, 티몰, 아이소티몰, 4,4'-바이페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 하이드록시안트라센, 하이드록시피렌, 2,6-다이하이드록시나프탈렌이나 2,6-다이하이드록시나프탈렌 등을 들 수 있다.

[0088] 이들 페놀류는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0089] 알데하이드류로서는, 예를 들면, 폼알데하이드, 파라폼알데하이드, 트라이옥세인, 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 벤즈알데하이드, 페닐아세트알데하이드, α-페닐프로피온알데하이드, β-페닐프로피온알데하이드, 벤즈알데하이드, 4-바이페닐알데하이드, o-하이드록시벤즈알데하이드, m-하이드록시벤즈알데하이드, p-하이드록시벤즈알데하이드, o-클로로벤즈알데하이드, m-클로로벤즈알데하이드, p-클로로벤즈알데하이드, o-메틸벤즈알데하이드, m-메틸벤즈알데하이드, p-메틸벤즈알데하이드, p-에틸벤즈알데하이드, 3,4-다이메틸벤즈알데하이드, p-n-프로필벤즈알데하이드, p-n-뷰틸벤즈알데하이드, 테레프탈알데하이드 등을 들 수 있다.

[0090] 케톤류로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 다이에틸 케톤, 아세토페논, 다이페닐 케톤 등을 들 수 있다.

[0091] 이들 알데하이드류 및 케톤류는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0092] 이들 중에서도, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 노볼락형 수지(A1)로서는, 크레졸과, 알데하이드류를 축합 반응시킨 수지가 바람직하고, 메타크레졸 및 파라크레졸 중 적어도 한쪽과, 폼알데하이드 및 파라폼알데하이드 중 적어도 한쪽을 축합 반응시킨 수지가 보다 바람직하며, 메타크레졸 및 파라크레졸을 병용함과 함께, 이들과 폼알데하이드 및 파라폼알데하이드 중 적어도 한쪽을 축합 반응시킨 수지가 더 바람직하다.

[0093] 메타크레졸과 파라크레졸을 병용하는 경우, 원료인 메타크레졸과 파라크레졸의 배합량비 [메타크레졸/파라크레

졸]는, 질량비로, 바람직하게는 10/90～90/10, 보다 바람직하게는 20/80～80/20, 더 바람직하게는 50/50～70/30이다.

[0094] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 노볼락형 수지(A1)은, 「EP4080G」와 「EP4050G」(모두 아사히 유키자이 주식회사제, 크레졸 노볼락 수지) 등의 시판품을 이용해도 된다.

[0095] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 노볼락형 수지(A1)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 500～30,000, 보다 바람직하게는 1,000～20,000, 더 바람직하게는 1,000～15,000, 보다 더 바람직하게는 1,000～10,000이다.

[0096] [에틸렌성 불포화형 수지(A2)]

[0097] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 에틸렌성 불포화형 수지(A2)는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 수지가 사용되지만, 페놀성 수산기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위(a2-1), 및 산, 염기 또는 열의 작용에 의해 분해되어 산성 작용기를 형성할 수 있는 구성 단위(a2-2) 중 적어도 한쪽을 갖는 수지(A2a)여도 되고, 구성 단위(a2-1) 및 구성 단위(a2-2)를 함께 갖는 공중합체여도 된다.

[0098] 구성 단위(a2-1) 및 구성 단위(a2-2) 중 적어도 한쪽을 갖는 수지임으로써, 화합물(B1)에 대한 용해성을 증대시킬 수 있다.

[0099] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2a)에 있어서, 구성 단위(a2-1) 및 구성 단위(a2-2)의 합계 함유 비율로서는, 수지(A2a)의 구성 단위의 전량(100몰%)에 대해서, 바람직하게는 30몰% 이상, 보다 바람직하게는 50몰% 이상, 더 바람직하게는 60몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 70몰% 이상, 특히 바람직하게는 80몰% 이상이다.

[0100] 또한, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2a)가, 구성 단위(a2-1) 및 구성 단위(a2-2)를 함께 갖는 공중합체인 경우, 구성 단위(a2-1)과 구성 단위(a2-2)의 함유량비〔(a2-1)/(a2-2)〕는, 몰비로, 바람직하게는 1/10～10/1, 보다 바람직하게는 1/5～8/1, 더 바람직하게는 1/2～6/1, 보다 더 바람직하게는 1/1～4/1이다.

[0101] 구성 단위(a2-1)을 구성하는 페놀성 수산기 함유 화합물로서는, 예를 들면, 하이드록시스타이렌(o-하이드록시스타이렌, m-하이드록시스타이렌, p-하이드록시스타이렌), 아이소프로펜일페놀(o-아이소프로펜일페놀, m-아이소프로펜일페놀, p-아이소프로펜일페놀) 등을 들 수 있고, 하이드록시스타이렌이 바람직하다.

[0102] 구성 단위(a2-2)가 산, 염기 또는 열의 작용에 의해 분해되어 형성할 수 있는 산성 작용기로서는, 예를 들면, 페놀성 수산기, 카복실기 등을 들 수 있다.

[0103] 페놀성 수산기를 형성할 수 있는 구성 단위의 모노머로서는, 예를 들면, p-(1-메톡시에톡시)스타이렌, p-(1-에톡시에톡시)스타이렌, p-(1-n-프로폭시에톡시)스타이렌, p-(1-i-프로폭시에톡시)스타이렌, p-(1-사이클로헥실옥시에톡시)스타이렌이나, 이들의 α-메틸 치환체 등의 아세탈기로 보호된 하이드록시(α-메틸)스타이렌류; p-아세톡시스타이렌, t-뷰톡시카보닐스타이렌, t-뷰톡시스타이렌이나, 이들의 α-메틸 치환체 등을 들 수 있다.

[0104] 이들은, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0105] 또한, 카복실기를 형성할 수 있는 구성 단위의 모노머로서는, 예를 들면, t-뷰틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로피란일 (메트)아크릴레이트, 2-메톡시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-t-뷰톡시카보닐에틸 (메트)아크릴레이트, 2-벤질옥시카보닐에틸 (메트)아크릴레이트, 2-페녹시카보닐에틸 (메트)아크릴레이트, 2-사이클로헥실옥시카보닐 (메트)아크릴레이트, 2-아이소보닐옥시카보닐에틸 (메트)아크릴레이트, 2-트라이사이클로데칸일옥시카보닐에틸 (메트)아크릴레이트 등의 산 분해성 에스터기로 보호된 (메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0106] 이들은, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0107] 이들 중에서도, 구성 단위(a2-2)를 구성하는 모노머로서는, t-뷰틸 (메트)아크릴레이트, 테트라하이드로피란일 (메트)아크릴레이트, 2-사이클로헥실옥시카보닐에틸 (메트)아크릴레이트, 및 p-(1-에톡시에톡시)스타이렌으로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0108] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2a)는, 상기한 바와 같이, 구성 단위(a2-1) 및 구성 단위(a2-2) 중 적어도 한쪽을 갖는 수지이면 되지만, 이들 이외의 다른 구성 단위를 가져도 된다.

[0109] 그와 같은 다른 구성 단위를 구성하는 모노머로서는, 예를 들면, 알킬 (메트)아크릴레이트; 하이드록시기 함유 모노머; 에폭시기 함유 모노머; 지환식 구조 함유 모노머; 에틸렌, 프로필렌, 아이소뷰틸렌 등의 올레핀류; 염화 바이닐, 바이닐리덴 클로라이드 등의 할로젠화 올레핀류; 뷰타다이엔, 아이소프렌, 클로로프렌 등의 다이엔

계 모노머류; 스타이렌, α-메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, p-클로로스타이렌, p-메톡시스타이렌 등의 방향족 바이닐 모노머; (메트)아크릴로나이트릴, 사이안화 바이닐리덴 등의 사이아노기 함유 바이닐 모노머; (메트)아크릴아마이드, N,N-다이메틸 (메트)아크릴아마이드, N,N-다이메틸올 (메트)아크릴아마이드 등의 (메트)아크릴아마이드류; (메트)아크릴로일모폴린, N-바이닐피롤리돈, N-바이닐카프로락탐 등의 헤테로 원자 함유 지환식 바이닐 모노머 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 알킬 (메트)아크릴레이트로서는, 구성 단위(a2-2)를 구성하는 모노머 이외의 화합물을 들 수 있고, 예를 들면, 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트(n-프로필 (메트)아크릴레이트, i-프로필 (메트)아크릴레이트) 등을 들 수 있다.

[0111] 상기 하이드록시 함유 모노머로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 3-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트 등의 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0112] 한편, 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트류가 갖는 알킬기의 탄소수로서는, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~8, 더 바람직하게는 1~6, 보다 더 바람직하게는 2~4이며, 당해 알킬기는, 직쇄 알킬기여도 되고, 분기쇄 알킬기여도 된다.

[0113] 상기 에폭시 함유 모노머로서는, 예를 들면, 글라이시딜 (메트)아크릴레이트, β-메틸글라이시딜 (메트)아크릴레이트, (3,4-에폭시사이클로헥실)메틸 (메트)아크릴레이트, 3-에폭시사이클로-2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴산 에스터; 글라이시딜 크로토네이트, 알릴 글라이시딜 에터 등을 들 수 있다.

[0114] 지환식 구조 함유 모노머로서는, 예를 들면, 사이클로프로필 (메트)아크릴레이트, 사이클로뷰틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로펜틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로헥실 (메트)아크릴레이트, 사이클로헵틸 (메트)아크릴레이트, 사이클로옥틸 (메트)아크릴레이트 등의 사이클로알킬 (메트)아크릴레이트, 아이소보닐 (메트)아크릴레이트, 다이사이클로펜테닐 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0115] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2a)에는, 지환식 구조 함유 모노머에서 유래하는 구성 단위로서, 아다만틸 (메트)아크릴레이트에서 유래하는 구성 단위를 갖는 수지로 하고 있어도 된다. 당해 수지는, 수지(A2a)에 해당함과 함께, 후술하는 수지(A2b)에도 해당한다.

[0116] 또한, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2a)에는, 2가 이상의 다가 알코올, 폴리에터 다이올, 폴리에스터 다이올 등의 분자 중에 2개 이상의 수산기를 갖는 화합물과, (메트)아크릴산의 에스터류, 에폭시 수지로 대표되는 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물과 (메트)아크릴산의 부가물류, 및, 분자 중에 2개 이상의 아미노기를 갖는 화합물과 (메트)아크릴산의 축합물류로부터 선택되는 모노머에서 유래하는 구성 단위를 갖고 있어도 된다.

[0117] 그와 같은 모노머로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이에틸렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 트라이프로필렌 글라이콜 다이(메트)아크릴레이트, 뷰테인다이올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 트라이사이클로데케인다이메탄올 다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인 트라이(메트)아크릴레이트, N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아마이드, 비스페놀 A의 에틸렌 글라이콜 부가물 또는 프로필 글라이콜 부가물의 다이(메트)아크릴레이트 등의 (폴리)알킬렌 글라이콜 (유도체) 다이(메트)아크릴레이트류, 비스페놀 A 다이글리시딜 에터의 (메트)아크릴산 부가물 등의 에폭시 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0118] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2a)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 400~50,000, 보다 바람직하게는 1,000~40,000, 더 바람직하게는 1,000~30,000, 보다 더 바람직하게는 1,000~25,000이다.

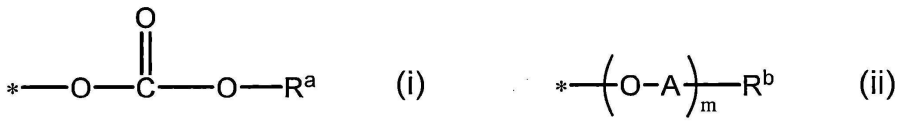
[0119] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2)는, 아다만테인 구조를 갖는 구성 단위(b2-1)을 갖는 수지(A2b)여도 되고, 산의 작용에 의해 분해되어 산성 작용기를 형성할 수 있는 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 용매에 대한 용해성이나 기판에 대한 접착성의 관점에서, 실용상, 구성 단위(b2-1)과 함께, 락톤 구조를 갖는 구성 단위(b2-2)를 갖는 공중합체인 것이 바람직하다.

[0120] 한편, 구성 단위(b2-1)이 갖는 아다만테인 구조를 구성하는 탄소 원자가 결합하고 있는 수소 원자 중 적어도 1개는, 치환기 R에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0121] 마찬가지로, 구성 단위(b2-2)가 갖는 락톤 구조를 구성하는 탄소 원자가 결합하고 있는 수소 원자 중 적어도 1개도, 치환기 R에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0122] 당해 치환기 R로서는, 예를 들면, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 하이드록시알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 할로젠 원자(불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자), 중수소 원자, 하이드록시기, 아미노기, 나이트로기, 사이아노기, 및 하기 식(i) 또는 (ii)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.

[0123] [화학식 2]



[0124]

[0125] 상기 식(i) 또는 (ii) 중, R^a 및 R^b는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 하이드록시알킬기, 또는 탄소수 3~6의 사이클로알킬기이다.

[0126] m은, 1~10의 정수이며, 바람직하게는 1~6의 정수, 보다 바람직하게는 1~3의 정수, 더 바람직하게는 1~2의 정수이다.

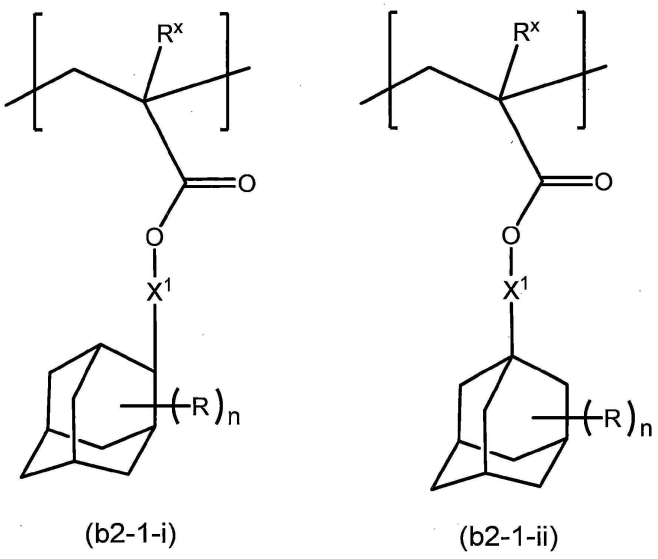
[0127] A는, 탄소수 1~6(바람직하게는 탄소수 1~4, 보다 바람직하게는 2~3)의 알킬렌기이다.

[0128] 당해 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, i-프로필렌기, 1,4-뷰틸렌기, 1,3-뷰틸렌기, 테트라메틸렌기, 1,5-펜틸렌기, 1,4-펜틸렌기, 1,3-펜틸렌기 등을 들 수 있다.

[0129] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2b)에 있어서, 구성 단위(b2-1)인, 하이드록시기로 치환된 아다만테인 구조를 갖는 구성 단위(b2-1α)의 함유량이, 수지(A2b)의 구성 단위의 전량(100몰%)에 대해서, 바람직하게는 50몰% 미만, 보다 바람직하게는 44몰% 미만, 더 바람직하게는 39몰% 미만, 보다 더 바람직하게는 34몰% 미만이다.

[0130] 본 발명의 일 태양에 있어서, 구성 단위(b2-1)은, 하기 식(b2-1-i)로 표시되는 구성 단위(b2-1-1) 혹은 하기 식(b2-1-ii)로 표시되는 구성 단위(b2-1-2)인 것이 바람직하다.

[0131] [화학식 3]



[0132]

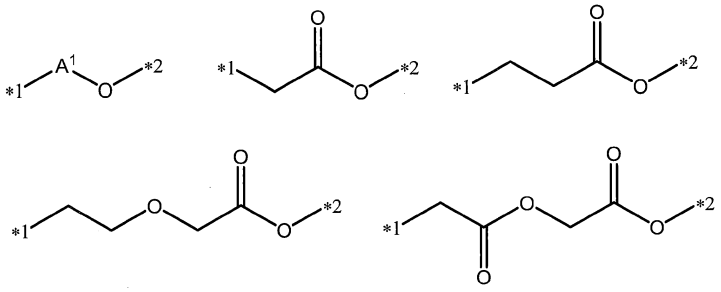
[0133] 상기 식 중, n은, 각각 독립적으로, 0~14의 정수이며, 바람직하게는 0~4의 정수, 보다 바람직하게는 0~2의 정수, 더 바람직하게는 0~1의 정수이다.

[0134] R^x는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0135] R은, 각각 독립적으로, 아다만테인 구조가 가져도 되는 치환기 R이며, 구체적으로는 전술한 바와 같지만, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0136] X^1은, 각각 독립적으로, 단일 결합, 탄소수 1~6의 알킬렌기, 또는 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 2가의 연결기이다.

[0137] [화학식 4]

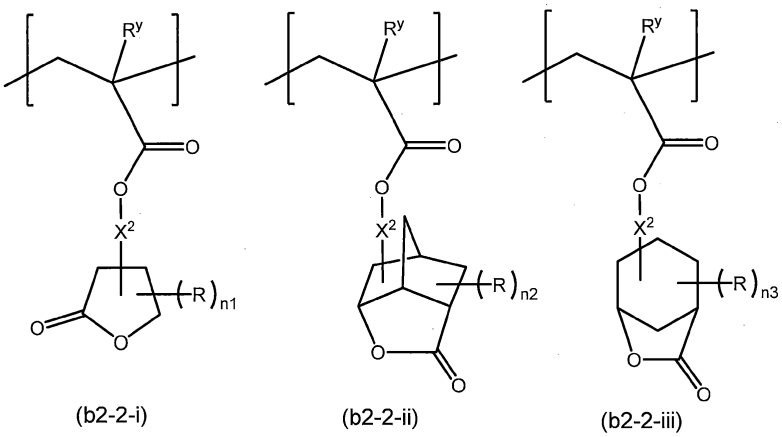


[0138]

[0139] 상기 식 중, *1은, 상기 식(b2-1-i) 또는 (b2-1-ii) 중의 산소 원자와의 결합 위치를 나타내고, *2는, 아다만테인 구조의 탄소 원자와의 결합 위치를 나타낸다. A^1은, 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다.

[0140] 또한, 본 발명의 일 태양에 있어서, 구성 단위(b2-2)는, 하기 식(b2-2-i)로 표시되는 구성 단위(b2-2-1), 하기 식(b2-2-ii)로 표시되는 구성 단위(b2-2-2), 및 하기 식(b2-2-iii)으로 표시되는 구성 단위(b2-2-3) 중 어느 하나인 것이 바람직하다.

[0141] [화학식 5]



[0142]

[0143] 상기 식 중, n1은, 0~5의 정수이며, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0~1의 정수이다.

[0144] n2는, 0~9의 정수이며, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0~1의 정수이다.

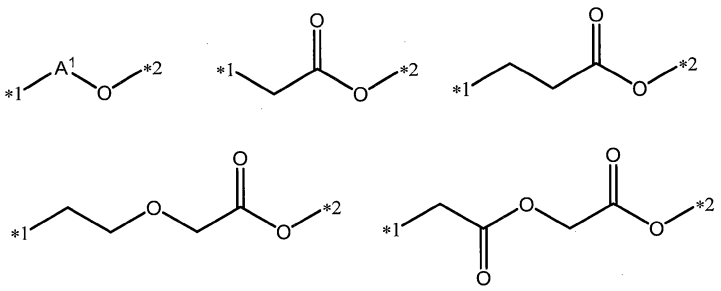
[0145] n3은, 0~9의 정수이며, 바람직하게는 0~2의 정수, 보다 바람직하게는 0~1의 정수이다.

[0146] R^y는, 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0147] R은, 각각 독립적으로, 락톤 구조가 가져도 되는 치환기 R이며, 구체적으로는 전술한 바와 같지만, 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. R이 복수 존재하는 경우에는, 복수의 R은 동일한 기여도 되고, 서로 상이한 기여도 된다.

[0148] X^2는, 단일 결합, 탄소수 1~6의 알킬렌기, 또는 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 2가의 연결기이다.

[0149] [화학식 6]



[0150]

[0151] 상기 식 중, *1은, 상기 식(b2-2-i), (b2-2-ii), 또는 (b2-2-iii) 중의 산소 원자와의 결합 위치를 나타내고, *2는, 락톤 구조의 탄소 원자와의 결합 위치를 나타낸다. A^1은, 탄소수 1~6의 알킬렌기를 나타낸다.

[0152] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2b)는, 구성 단위(b2-1) 및 (b2-2) 이외에도, 다른 구성 단위를 가져도 된다.

[0153] 그와 같은 다른 구성 단위로서는, 알킬 (메트)아크릴레이트; 하이드록시기 함유 모노머; 에폭시기 함유 모노머; 지환식 구조 함유 모노머; 에틸렌, 프로필렌, 아이소뷰틸렌 등의 올레핀류; 염화 바이닐, 바이닐리덴 클로라이드 등의 할로젠화 올레핀류; 뷰타다이엔, 아이소프렌, 클로로프렌 등의 다이엔계 모노머류; 스타이렌, α-메틸스타이렌, 바이닐톨루엔, 아크릴로나이트릴, (메트)아크릴아마이드, (메트)아크릴로나이트릴, (메트)아크릴로일모폴린, N-바이닐피롤리돈 등의 모노머에서 유래하는 구성 단위를 들 수 있다. 이들 모노머의 상세는, 수지(A2a)의 항목의 기재와 마찬가지이다.

[0154] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2b)에 있어서, 구성 단위(b2-1) 및 (b2-2)의 합계 함유량은, 수지(A2b)의 구성 단위의 전량(100몰%)에 대해서, 바람직하게는 30~100몰%, 보다 바람직하게는 50~100몰%, 더 바람직하게는 70~100몰%, 보다 더 바람직하게는 80~100몰%, 특히 바람직하게는 90~100몰%이다.

[0155] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2b)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 400~50,000, 보다 바람직하게는 2,000~40,000, 더 바람직하게는 3,000~30,000, 보다 더 바람직하게는 4,000~20,000이다.

[0156] 수지(A2b)의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 6.0 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더 바람직하게는 4.0 이하, 보다 더 바람직하게는 3.2 이하이며, 또한, 바람직하게는 1.01 이상, 보다 바람직하게는 1.05 이상, 더 바람직하게는 1.1 이상이다.

[0157] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2)는, 페놀성 수산기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위(a2-1), 산, 염기 또는 열의 작용에 의해 분해되어 산성 작용기를 형성할 수 있는 구성 단위(a2-2), 아다만테인 구조를 갖는 구성 단위(b2-1), 및 락톤 구조를 갖는 구성 단위(b2-2) 중 어느 2 이상의 구성 단위를 갖는 수지(A2c)(단, 수지(A2a) 및 수지(A2b)를 제외한다.)여도 된다. 수지(A2c)로서는, 특별히 한정되지 않고, 공지된 수지가 사용되며, 예를 들면, 도서 「리소그래피 기술 그 40년」, 국제 특허공보 2014-175275호, 국제 특허공보 2015-115613호, 국제 특허공보 2020-137935호, 국제 특허공보 2021-029395호, 국제 특허공보 2021-029396호에서 예시되는 수지를 적용할 수 있다.

[0158] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A2c)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 500~50,000, 보다 바람직하게는 2,000~40,000, 더 바람직하게는 3,000~30,000, 보다 더 바람직하게는 4,000~20,000이다.

[0159] 수지(A2c)의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 6.0 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더 바람직하게는 4.0 이하, 보다 더 바람직하게는 3.2 이하이며, 또한, 바람직하게는 1.01 이상, 보다 바람직하게는 1.05 이상, 더 바람직하게는 1.1 이상이다.

[0160] [고탄소형 수지(A3)]

[0161] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 고탄소형 수지(A3)이란, 수지에 포함되는 탄소 원자의 중량이 전체 원소의 중량의 60%를 초과하는 수지이다. 그 중에서도, 탄소 원자의 중량이 70%를 초과하는 수지가 바람직하고, 보다 바람직하게는 80%를 초과하는 수지이며, 더 바람직하게는 90%를 초과하는 수지이다. 고탄소형 수지(A3)의 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 국제 공개 제2020/145406호 등에 기재되는 공지된 수지를 들 수

있다.

[0162] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A3)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 400～50,000, 보다 바람직하게는 2,000～40,000, 더 바람직하게는 3,000～30,000, 보다 더 바람직하게는 4,000～20,000이다.

[0163] 수지(A3)의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 6.0 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더 바람직하게는 4.0 이하, 보다 더 바람직하게는 3.2 이하이며, 또한, 바람직하게는 1.01 이상, 보다 바람직하게는 1.05 이상, 더 바람직하게는 1.1 이상이다.

[0164] [규소 함유계 수지(A4)]

[0165] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 규소 함유계 수지(A4)란, 규소 원자를 포함하는 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 일본 특허공개 2007-226170호, 일본 특허공개 2007-226204호 등에 기재되는 공지된 수지를 들 수 있다.

[0166] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 수지(A4)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 400～50,000, 보다 바람직하게는 2,000～40,000, 더 바람직하게는 3,000～30,000, 보다 더 바람직하게는 4,000～20,000이다.

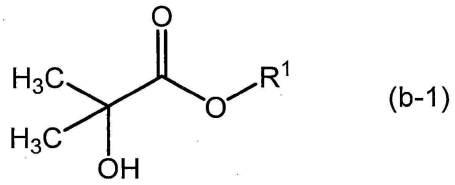
[0167] 수지(A4)의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 6.0 이하, 보다 바람직하게는 5.0 이하, 더 바람직하게는 4.0 이하, 보다 더 바람직하게는 3.2 이하이며, 또한, 바람직하게는 1.01 이상, 보다 바람직하게는 1.05 이상, 더 바람직하게는 1.1 이상이다.

[0168] <성분(B): 용매>

[0169] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 하기 일반식(b-1)로 표시되는 화합물(B1)을 포함하는 용매(B)를 함유한다.

[0170] 한편, 화합물(B1)은, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0171] [화학식 7]



(b-1)

[0172]

[0173] 상기 식(b-1) 중, R^1은, 탄소수 1～10의 알킬기이다. 한편, 당해 알킬기는, 직쇄 알킬기여도 되고, 분기쇄 알킬기여도 된다.

[0174] R^1로서 선택할 수 있는, 당해 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기 등을 들 수 있다.

[0175] 이들 중에서도, 본 발명의 일 태양에 있어서, 상기 일반식(b-1) 중의 R^1은, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기가 바람직하고, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기가 보다 바람직하고, n-프로필기, i-프로필기, n-뷰틸기, i-뷰틸기, s-뷰틸기, 또는 t-뷰틸기가 더 바람직하며, i-프로필기, n-뷰틸기, 또는 i-뷰틸기가 보다 더 바람직하다.

[0176] 또한, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 성분(B)로서, 화합물(B1) 이외의 용매(B2)를 함유해도 된다.

[0177] 용매(B2)로서는, 예를 들면, γ-뷰티로락톤 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; 1-메톡시-2-프로판올 등의 상기 다가 알코올류 또는 상기 에스터 결합을 갖는 화합물의 모노메틸 에

터, 모노에틸 에터, 모노프로필 에터, 모노뷰틸 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 뷰틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, β-메톡시아이소뷰티르산 메틸, 2-에톡시아이소뷰티르산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 에톡시프로피온산 에틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, β-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸 등의 화합물(B1) 이외의 에스터류; 아니솔, 에틸 벤질 에터, 크레질 메틸 에터, 다이페닐 에터, 다이벤질 에터, 페네톨, 뷰틸 페닐 에터, 에틸벤젠, 다이에틸벤젠, 펜틸벤젠, 아이소프로필벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시멘, 메시틸렌 등의 방향족계 유기 용제; 다이메틸설폭사이드(DMSO) 등을 들 수 있다.

[0178] 이들 용매(B2)는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0179] 단, 후막인 레지스트 보조막의 형성이 가능한 포토레지스트 보조막 재료로 하는 관점에서, 본 발명의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 성분(B) 중의 화합물(B1)의 함유 비율은, 당해 레지스트 보조막 조성물에 포함되는 성분(B)의 전량(100질량%)에 대해서, 바람직하게는 20～100질량%, 보다 바람직하게는 30～100질량%, 더 바람직하게는 50～100질량%, 보다 더 바람직하게는 60～100질량%, 특히 바람직하게는 70～100질량%이다.

[0180] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 성분(B)는, 용매(B2)로서, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 및 1-메톡시-2-프로판올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하고 있는 것이, 레지스트 보조막 조성물에 이용되는 산 발생제의 용해성의 관점에서 바람직하다. α-메톡시아이소뷰티르산 메틸을 함유하고 있는 것은, 레지스트 보조막 조성물에 이용되는 수지의 용해성의 관점에서 바람직하다. α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸을 함유하고 있는 것은, 레지스트 보조막 조성물에 이용되는 수지의 용해성 레지스트막의 후막화의 관점에서 바람직하다. 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸을 함유하고 있는 것은, 고온 베이크에 있어서 표면 상태가 양호한 도포막을 얻는 관점에서 바람직하다. 1-메톡시-2-프로판올을 함유하고 있는 것은, 높은 면내 균일성의 도포막을 얻는 관점에서 바람직하다.

[0181] 한편, α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 또는 1-메톡시-2-프로판올의 혼합 방법은 특별히 한정되지 않지만, 화합물(B1)에 α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 또는 1-메톡시-2-프로판올을 첨가하는 방법, 화합물(B1)의 제조 공정에서 부생 또는 혼입시켜 혼합하는 방법 중 어느 것에 의해 함유할 수 있다.

[0182] 용매(B2)의 함유량으로서는, 한정되지 않지만, 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 도포막의 건조 시간 단축에 의한 생산성 향상의 관점에서 100질량% 미만이 바람직하고, 70질량% 이하, 적당한 건조 시간을 확보하면서 용매의 용해력을 높이는 관점에서 60질량% 이하, 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. 레지스트 보조막 조성물의 보존 안정성의 향상의 관점에서 0.0001질량% 이상이 바람직하고, 레지스트 보조막 조성물의 유효 성분의 용해성 향상의 관점에서 0.001질량% 이상이 보다 바람직하며, 레지스트 보조막의 결함을 억제하는 관점에서 0.01질량% 이상이 더 바람직하다.

[0183] α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 또는 1-메톡시-2-프로판올의 함유량으로서는, 한정되지 않지만, 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 도포막의 건조 시간 단축에 의한 생산성 향상의 관점에서 100질량% 미만이 바람직하고, 70질량% 이하, 60질량% 이하, 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. 레지스트 보조막 조성물의 보존 안정성의 향상의 관점에서 0.0001질량% 이상이 바람직하고, 레지스트 보조막 조성물의 유효 성분의 용해성 향상의 관점에서 0.001질량% 이상이 보다 바람직하며, 레지스트 보조막의 결함을 억제하는 관점에서 0.01질량% 이상이 더 바람직하다.

[0184] α-메톡시아이소뷰티르산 메틸, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 또는 1-메톡시-2-프로판올의 함유량으로서는, 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로, 레지스트 보조막 조성물의 건조 시간 단축에 의한 생산성 향상의 관점에서 100질량% 이하가 바람직하고, 70질량% 이하, 60질량% 이하, 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. 레지스트 보조막 조성물의 보존 안정성의 향상의 관점에서 0.0001질량% 이상이 바람직하고, 레지스트 보조

막 조성물의 유효 성분의 용해성 향상의 관점에서 0.001질량% 이상이 보다 바람직하며, 레지스트 보조막의 결함을 억제하는 관점에서 0.01질량% 이상이 더 바람직하다.

[0185] 또한, 1-메톡시-2-프로판올의 함유량으로서는, 도포막의 면내 균일성의 관점에서는, 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 1~98질량%인 것도 바람직하고, 16~98질량%인 것도 보다 바람직하다. 또한, 화합물(B1)의 전량(100질량%) 기준으로 1~99질량%인 것도 바람직하고, 30~99질량%인 것도 보다 바람직하다.

[0186] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 성분(B)는, 용매(B2)로서, α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸, α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸, 및 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 태양도 바람직하다.

[0187] 본 발명의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 성분(B)의 함유량은, 용도에 따라서 적절히 설정되지만, 당해 레지스트 보조막 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.

[0188] 또한, 성분(B)의 함유량은, 성분(A)의 함유량에 맞춰서 상한치는 적절히 설정되지만, 당해 레지스트 보조막 조성물의 전량(100질량%) 기준으로, 99질량% 이하, 98질량% 이하, 96질량% 이하, 93질량% 이하, 91질량% 이하, 86질량% 이하, 81질량% 이하, 76질량% 이하, 71질량% 이하, 66질량% 이하, 또는 61질량% 이하로 할 수 있다.

[0189] 한편, 성분(B)의 함유량은, 전술한 상한치 및 하한치의 각각의 선택지 중에서 적절히 선택하여, 임의의 조합으로 규정할 수 있다.

[0190] <성분(C): 감광제 및 산 발생제로부터 선택되는 첨가제>

[0191] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 감광제 및 산 발생제로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제(C)를 함유하는 것이 바람직하다.

[0192] 한편, 성분(C)는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0193] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 성분(C)의 함유량은, 레지스트 보조막 조성물 중에 포함되는 수지(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~80질량부, 보다 바람직하게는 0.05~65질량부, 더 바람직하게는 0.1~50질량부, 보다 더 바람직하게는 0.5~30질량부이다.

[0194] 이하, 성분(C)로서 포함되는 감광제 및 산 발생제에 대하여 설명한다.

[0195] [감광제]

[0196] 성분(C)로서 선택할 수 있는, 상기 감광제로서는, 일반적으로 레지스트 보조막 조성물에 있어서, 감광성 성분으로서 이용되고 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 레지스트 조성물에 이용되고 있는 것도 사용할 수 있다.

[0197] 감광제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0198] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 감광제로서는, 예를 들면, 산 클로라이드와 당해 산 클로라이드와 축합 가능한 작용기(수산기, 아미노기 등)를 갖는 화합물의 반응물을 들 수 있다.

[0199] 산 클로라이드로서는, 나프토퀴논다이아자이도설폰산 클로라이드나 벤조퀴논다이아자이도설폰산 클로라이드 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 1,2-나프토퀴논다이아자이도-5-설폰일 클로라이드, 1,2-나프토퀴논다이아자이도-4-설폰일 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0200] 작용기를 갖는 산 클로라이드와 축합 가능한 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조신, 2,4-다이하이드록시벤조페논, 2,3,4-트라이하이드록시벤조페논, 2,4,6-트라이하이드록시벤조페논, 2,4,4'-트라이하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,2',3,4,6'-펜타하이드록시벤조페논 등의 하이드록시벤조페논류, 비스(2,4-다이하이드록시페닐)메테인, 비스(2,3,4-트라이하이드록시페닐)메테인, 비스(2,4-다이하이드록시페닐)프로페인 등의 하이드록시페닐알케인류, 4,4',3",4"-테트라하이드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트라이페닐메테인, 4,4',2",3",4"-펜타하이드록시-3,5,3',5'-테트라메틸트라이페닐메테인 등의 하이드록시트라이페닐메테인류 등을 들 수 있다.

[0201] 한편, 본 발명의 일 태양에서 이용하는 감광제는, 「DTEP-350」(다이토 케믹스 주식회사제, 다이아조나프토퀴논형 감광제) 등의 시판품을 이용해도 된다.

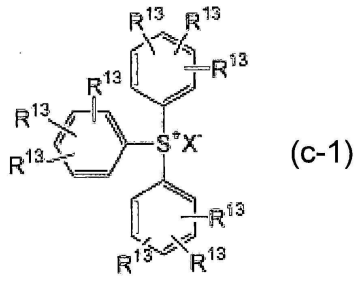
[0202] [산 발생제]

[0203] 성분(C)로서 선택할 수 있는, 상기 산 발생제로서는, 가열하는 것에 의해, 또는 가시광선, 자외선, 엑시머 레이저, 전자선, 극단자외선(EUV), X선, 및 이온 빔 등의 방사선의 조사에 의해, 직접적 또는 간접적으로 산을 발생시킬 수 있는 화합물이면 된다.

[0204] 구체적으로 적합한 산 발생제로서는, 하기 일반식(c-1)~(c-8) 중 어느 하나로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0205] (일반식(c-1)로 표시되는 화합물)

[0206] [화학식 8]



(c-1)

[0207]

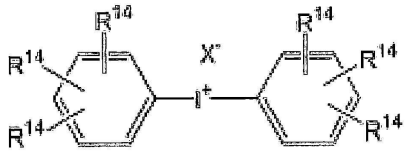
[0208] 상기 식(c-1) 중, R^{13}은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상의 알킬기, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상의 알콕시기, 하이드록실기, 또는 할로겐 원자이다.

[0209] X^-는, 알킬기, 아릴기, 할로겐 치환 알킬기, 또는 할로겐 치환 아릴기를 갖는, 설폰산 이온 또는 할로겐화물 이온이다.

[0210] 상기 일반식(c-1)로 표시되는 화합물로서는, 트라이페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 트라이페닐설포늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 다이페닐톨릴설포늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 트라이페닐설포늄 퍼플루오로-n-옥테인설포네이트, 다이페닐-4-메틸페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이-2,4,6-트라이메틸페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이페닐-4-t-뷰톡시페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이페닐-4-t-뷰톡시페닐설포늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 다이페닐-4-하이드록시페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 비스(4-플루오로페닐)-4-하이드록시페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이페닐-4-하이드록시페닐설포늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 비스(4-하이드록시페닐)-페닐설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 트라이(4-메톡시페닐)설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 트라이(4-플루오로페닐)설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 트라이페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트, 트라이페닐설포늄 벤젠설포네이트, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸페닐-p-톨루엔설포네이트, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸페닐설포늄-2-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸페닐설포늄-4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸페닐설포늄-2,4-다이플루오로벤젠설포네이트, 다이페닐-2,4,6-트라이메틸페닐설포늄 헥사플루오로벤젠설포네이트, 다이페닐나프틸설포늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이페닐-4-하이드록시페닐설포늄-p-톨루엔설포네이트, 트라이페닐설포늄 10-캄파설포네이트, 다이페닐-4-하이드록시페닐설포늄 10-캄파설포네이트, 및 사이클로(1,3-퍼플루오로프로페인다이설폰)이미데이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0211] (일반식(c-2)로 표시되는 화합물)

[0212] [화학식 9]



(c-2)

[0213]

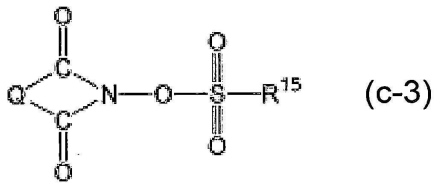
[0214] 상기 식(c-2) 중, R^{14}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상의 알킬기, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상의 알콕시기, 하이드록실기, 또는 할로겐 원자이다.

[0215] X^-는, 알킬기, 아릴기, 할로겐 치환 알킬기, 또는 할로겐 치환 아릴기를 갖는, 설폰산 이온 또는 할로겐화물 이온이다.

[0216] 상기 일반식(c-2)로 표시되는 화합물로서는, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 퍼플루오로-n-옥테인설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 p-톨루엔설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 벤젠설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄-2-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄-4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄-2,4-다이플루오로벤젠설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 헥사플루오로벤젠설포네이트, 비스(4-t-뷰틸페닐)아이오도늄 10-캄파설포네이트, 다이페닐아이오도늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이페닐아이오도늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 다이페닐아이오도늄 퍼플루오로-n-옥테인설포네이트, 다이페닐아이오도늄 p-톨루엔설포네이트, 다이페닐아이오도늄 벤젠설포네이트, 다이페닐아이오도늄 10-캄파설포네이트, 다이페닐아이오도늄-2-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트, 다이페닐아이오도늄-4-트라이플루오로메틸벤젠설포네이트,
다이페닐아이오도늄-2,4-다이플루오로벤젠설포네이트, 다이페닐아이오도늄 헥사플루오로벤젠설포네이트, 다이(4-트라이플루오로메틸페닐)아이오도늄 트라이플루오로메테인설포네이트, 다이(4-트라이플루오로메틸페닐)아이오도늄 노나플루오로-n-뷰테인설포네이트, 다이(4-트라이플루오로메틸페닐)아이오도늄 퍼플루오로-n-옥테인설포네이트, 다이(4-트라이플루오로메틸페닐)아이오도늄 p-톨루엔설포네이트, 다이(4-트라이플루오로메틸페닐)아이오도늄 벤젠설포네이트, 및 다이(4-트라이플루오로메틸페닐)아이오도늄 10-캄파설포네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0217] (일반식(c-3)으로 표시되는 화합물)

[0218] [화학식 10]



(c-3)

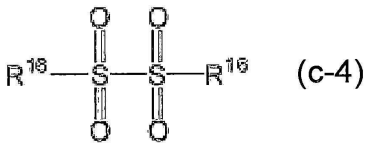
[0219]

[0220] 상기 식(c-3) 중, Q는 알킬렌기, 아릴렌기, 또는 알콕실렌기이다. R^{15}는, 알킬기, 아릴기, 할로겐 치환 알킬기, 또는 할로겐 치환 아릴기이다.

[0221] 상기 일반식(c-3)으로 표시되는 화합물로서는, N-(트라이플루오로메틸설폰일옥시)석신이미드, N-(트라이플루오로메틸설폰일옥시)프탈이미드, N-(트라이플루오로메틸설폰일옥시)다이페닐말레이미드, N-(트라이플루오로메틸설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드,
N-(트라이플루오로메틸설폰일옥시)나프틸이미드, N-(10-캄파설폰일옥시)석신이미드, N-(10-캄파설폰일옥시)프탈이미드, N-(10-캄파설폰일옥시)다이페닐말레이미드, N-(10-캄파설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(10-캄파설폰일옥시)나프틸이미드, N-(n-옥테인설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(n-옥테인설폰일옥시)나프틸이미드, N-(p-톨루엔설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(p-톨루엔설폰일옥시)나프틸이미드, N-(2-트라이플루오로메틸벤젠설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(2-트라이플루오로메틸벤젠설폰일옥시)나프틸이미드, N-(4-트라이플루오로메틸벤젠설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(4-트라이플루오로메틸벤젠설폰일옥시)나프틸이미드, N-(퍼플루오로벤젠설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(퍼플루오로벤젠설폰일옥시)나프틸이미드, N-(1-나프탈렌설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(1-나프탈렌설폰일옥시)나프틸이미드, N-(노나플루오로-n-뷰테인설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, N-(노나플루오로-n-뷰테인설폰일옥시)나프틸이미드, N-(퍼플루오로-n-옥테인설폰일옥시)바이사이클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-다이카복시이미드, 및 N-(퍼플루오로-n-옥테인설폰일옥시)나프틸이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0222] (일반식(c-4)로 표시되는 화합물)

[0223] [화학식 11]



(c-4)

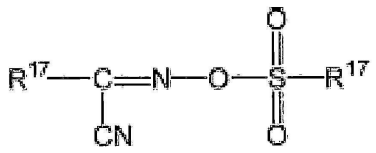
[0224]

[0225] 상기 식(c-4) 중, R^{16}은, 각각 독립적으로, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 아르알킬기이며, 이들 기의 적어도 1개의 수소는, 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0226] 상기 일반식(c-4)로 표시되는 화합물로서는, 다이페닐다이설폰, 다이(4-메틸페닐)다이설폰, 다이나프틸다이설폰, 다이(4-t-뷰틸페닐)다이설폰, 다이(4-하이드록시페닐)다이설폰, 다이(3-하이드록시나프틸)다이설폰, 다이(4-플루오로페닐)다이설폰, 다이(2-플루오로페닐)다이설폰, 및 다이(4-톨루플루오로메틸페닐)다이설폰으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0227] (일반식(c-5)로 표시되는 화합물)

[0228] [화학식 12]



(c-5)

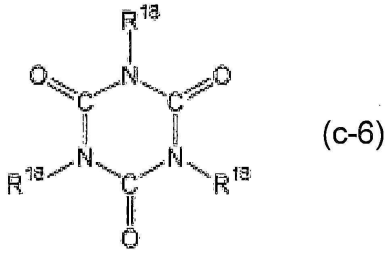
[0229]

[0230] 상기 식(c-5) 중, R^{17}은, 각각 독립적으로, 직쇄, 분기쇄 혹은 환상의 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 아르알킬기이며, 이들 기의 적어도 1개의 수소는, 임의의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0231] 상기 일반식(c-5)로 표시되는 화합물로서는, α-(메틸설폰일옥시이미노)-페닐아세토나이트릴, α-(메틸설폰일옥시이미노)-4-메톡시페닐아세토나이트릴, α-(트라이플루오로메틸설폰일옥시이미노)-페닐아세토나이트릴, α-(트라이플루오로메틸설폰일옥시이미노)-4-메톡시페닐아세토나이트릴, α-(에틸설폰일옥시이미노)-4-메톡시페닐아세토나이트릴, α-(프로필설폰일옥시이미노)-4-메틸페닐아세토나이트릴, 및 α-(메틸설폰일옥시이미노)-4-브로모페닐아세토나이트릴로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0232] (일반식(c-6)으로 표시되는 화합물)

[0233] [화학식 13]



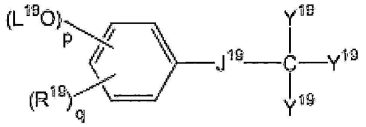
(c-6)

[0234]

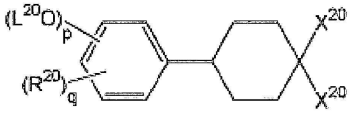
[0235] 상기 식(c-6) 중, R^{18}은, 각각 독립적으로, 1 이상의 염소 원자 및 1 이상의 브로민 원자를 갖는 할로젠화 알킬기이다. 당해 할로젠화 알킬기의 탄소수는, 바람직하게는 1~5이다.

[0236] (일반식(c-7), (c-8)로 표시되는 화합물)

[0237] [화학식 14]



(c-7)



(c-8)

[0238]

[0239] 상기 식(c-7) 및 (c-8) 중, R^{19} 및 R^{20}은, 각각 독립적으로, 탄소수 1~3의 알킬기(메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기 등), 탄소수 3~6의 사이클로알킬기(사이클로펜틸기, 사이클로헥실기 등), 탄소수 1~3의 알콕실기(메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등), 또는 탄소수 6~10의 아릴기(페닐기, 톨루일기, 나프틸기)이며, 탄소수 6~10의 아릴기인 것이 바람직하다.

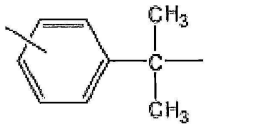
[0240] L^{19} 및 L^{20}은, 각각 독립적으로, 1,2-나프토퀴논다이아자이도기를 갖는 유기기이며, 구체적으로는, 1,2-나프토퀴논다이아자이도-4-설폰일기, 1,2-나프토퀴논다이아자이도-5-설폰일기, 1,2-나프토퀴논다이아자이도-6-설폰일기 등의 1,2-퀴논다이아자이도설폰일기가 바람직하고, 1,2-나프토퀴논다이아자이도-4-설폰일기, 또는 1,2-나프토퀴논다이아자이도-5-설폰일기가 보다 바람직하다.

[0241] p는 1~3의 정수, q는 0~4의 정수, 또한 $1 \leq p+q \leq 5$이다.

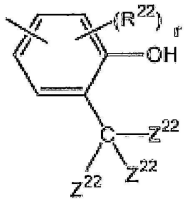
[0242] J^{19}는, 단일 결합, 탄소수 1~4의 알킬렌기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬렌기, 페닐렌기, 하기 식(c-7-i)로 표시되는 기, 카보닐기, 에스터기, 아마이드기, 또는 -O-이다.

[0243] Y^{19}는, 수소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기이며, X^{20}은, 각각 독립적으로, 하기 식(c-8-i)로 표시되는 기이다.

[0244] [화학식 15]



(c-7-i)



(c-8-i)

[0245]

[0246] 상기 식(c-8-i) 중, Z^{22}는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 6~10의 아릴기이다. R^{22}는, 각각 독립적으로, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 3~6의 사이클로알킬기, 또는 탄소수 1~6의 알콕실기이며, r은 0~3의 정수이다.

[0247] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 산 발생제로서는, 상기 일반식(c-1)~(c-8) 중 어느 하나로 표시되는 화합물 이외의 다른 산 발생제를 이용해도 된다.

[0248] 그와 같은 다른 산 발생제로서는, 예를 들면, 비스(p-톨루엔설폰일)다이아조메테인, 비스(2,4-다이메틸페닐설폰일)다이아조메테인, 비스(tert-뷰틸설폰일)다이아조메테인, 비스(n-뷰틸설폰일)다이아조메테인, 비스(아이소뷰틸설폰일)다이아조메테인, 비스(아이소프로필설폰일)다이아조메테인, 비스(n-프로필설폰일)다이아조메테인, 비스(사이클로헥실설폰일)다이아조메테인, 비스(아이소프로필설폰일)다이아조메테인, 1,3-비스(사이클로헥실설폰일아조메틸설폰일)프로페인, 1,4-비스(페닐설폰일아조메틸설폰일)뷰테인, 1,6-비스(페닐설폰일아조메틸설폰일)헥세인, 1,10-비스(사이클로헥실설폰일아조메틸설폰일)데케인 등의 비스설폰일다이아조메테인류, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-(비스트라이클로로메틸)-1,3,5-트라이아진, 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-(비스트라이클로로메틸)-1,3,5-트라이아진, 트리스(2,3-다이브로모프로필)-1,3,5-트라이아진, 트리스(2,3-다이브로모프로필)아이소사이아누레이트 등의 할로젠 함유 트라이아진 유도체 등을 들 수 있다.

[0249] <다른 첨가제>

[0250] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 전술한 성분(A)~(C) 이외의 다른 성분을 함유해도 된다.

[0251] 다른 성분으로서는, 예를 들면, 산 가교제, 산 확산 제어제, 용해 촉진제, 용해 제어제, 증감제, 계면활성제, 유기 카복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그의 유도체 등으로부터 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.

[0252] 한편, 이들 다른 성분의 각각의 함유량은, 성분의 종류나 수지(A)의 종류에 따라 적절히 선택되지만, 레지스트 보조막 조성물 중에 포함되는 수지(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.001~100질량부, 보다 바람직하게는 0.01~70질량부, 더 바람직하게는 0.1~50질량부, 보다 더 바람직하게는 0.3~30질량부이다.

[0253] (산 가교제)

[0254] 산 가교제로서는, 수지(A)와 가교할 수 있는 가교성 기를 갖는 화합물이면 되고, 수지(A)의 종류에 따라 적절히 선택된다.

[0255] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 산 가교제로서는, 예를 들면, 메틸올기 함유 멜라민 화합물, 메틸올기 함유 벤조구아나민 화합물, 메틸올기 함유 유레아 화합물, 메틸올기 함유 글라이콜우릴 화합물, 메틸올기 함유 페놀 화합물 등의 메틸올기 함유 화합물; 알콕시알킬기 함유 멜라민 화합물, 알콕시알킬기 함유 벤조구아나민 화합물, 알콕시알킬기 함유 유레아 화합물, 알콕시알킬기 함유 글라이콜우릴 화합물, 알콕시알킬기 함유 페놀 화합물 등의 알콕시알킬기 함유 화합물; 카복시메틸기 함유 멜라민 화합물, 카복시메틸기 함유 벤조구아나민 화합물, 카복시메틸기 함유 유레아 화합물, 카복시메틸기 함유 글라이콜우릴 화합물, 카복시메틸기 함유 페놀 화합물 등의 카복시메틸기 함유 화합물; 비스페놀 A형 에폭시 화합물, 비스페놀 F형 에폭시 화합물, 비스페놀 S형 에폭시 화합물, 노볼락 수지형 에폭시 화합물, 레졸 수지형 에폭시 화합물, 폴리(하이드록시스타이렌)형 에폭시 화합물 등의 에폭시 화합물; 등을 들 수 있다.

[0256] 이들 산 가교제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0257] (산 확산 제어제)

[0258] 산 확산 제어제는, 산 발생제로부터 생긴 산의 레지스트 보조막 중에 있어서의 확산을 제어하여, 바람직하지 않은 화학 반응을 저지하는 작용 등을 갖는 첨가제이다.

[0259] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 산 확산 제어제로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 질소 원자 함유 염기성 화합물, 염기성 설포늄 화합물, 염기성 아이오도늄 화합물 등의 방사선 분해성 염기성 화합물을 들 수 있다.

[0260] 이들 산 확산 제어제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0261] (용해 촉진제)

[0262] 용해 촉진제는, 수지(A)의 현상액에 대한 용해성을 높여, 현상 시의 수지(A)의 용해 속도를 적당히 증대시키는 작용을 갖는 첨가제이다.

[0263] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 용해 촉진제로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 비스페놀류, 트리스(하이드록시페닐)메테인 등의 페놀성 화합물 등을 들 수 있다.

[0264] 이들 용해 촉진제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0265] (용해 제어제)

[0266] 용해 제어제는, 수지(A)의 현상액에 대한 용해성이 지나치게 높은 경우에, 그 용해성을 제어하여 현상 시의 용해 속도를 적당히 감소시키는 작용을 갖는 첨가제이다.

[0267] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 용해 제어제로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 페난트렌, 안트라센, 아세나프텐 등의 방향족 탄화수소류; 아세토페논, 벤조페논, 페닐 나프틸 케톤 등의 케톤류; 메틸 페닐 설폰, 다이페닐 설폰, 다이나프틸 설폰 등의 설폰류 등을 들 수 있다.

[0268] 이들 용해 제어제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0269] (증감제)

[0270] 증감제는, 조사된 방사선의 에너지를 흡수하여, 그 에너지를 산 발생제에 전달하고, 그에 의해 산의 생성량을

증가시키는 작용을 갖는 첨가제이다. 또한, 특정 파장의 광을 흡수하는 작용을 갖는 첨가제이기도 하다.

[0271] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 증감제로서는, 예를 들면, 벤조페논류, 바이아세틸류, 피렌류, 페노싸이아진류, 플루오렌류 등을 들 수 있다.

[0272] 이들 증감제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0273] (계면활성제)

[0274] 계면활성제는, 레지스트 보조막 조성물의 도포성이나 스트리에이션, 레지스트 보조막 조성물의 현상성 등을 개량하는 작용을 갖는 첨가제이다.

[0275] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 계면활성제로서는, 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 및 양성 계면활성제의 어느 것이어도 되지만, 비이온계 계면활성제가 바람직하다. 비이온계 계면활성제로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌 고급 알킬 에터류, 폴리옥시에틸렌 고급 알킬 페닐 에터류, 폴리에틸렌 글라이콜의 고급 지방산 다이에스터류 등을 들 수 있다.

[0276] 이들 계면활성제는, 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0277] (유기 카복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그의 유도체)

[0278] 유기 카복실산 또는 인의 옥소산 혹은 그의 유도체는, 감도 열화 방지 또는 레지스트 패턴 형상, 인치(引置) 안정성 등의 향상의 작용을 갖는 첨가제이다.

[0279] 본 발명의 일 태양에서 이용하는 유기 카복실산으로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 말론산, 시트르산, 말산, 석신산, 벤조산, 살리실산 등을 들 수 있다. 또한, 인의 옥소산 혹은 그의 유도체로서는, 예를 들면, 인산, 인산 다이-n-뷰틸 에스터, 인산 다이페닐 에스터 등의 인산 또는 그들의 에스터 등의 유도체, 포스폰산, 포스폰산 다이메틸 에스터, 포스폰산 다이-n-뷰틸 에스터, 페닐 포스폰산, 포스폰산 다이페닐 에스터, 포스폰산 다이벤질 에스터 등의 포스폰산 또는 그들의 에스터 등의 유도체, 포스핀산, 페닐포스핀산 등의 포스핀산 및 그들의 에스터 등의 유도체를 들 수 있다.

[0280] 이들은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0281] (다른 성분)

[0282] 또한, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 전술한 다른 성분 이외에도, 염료, 안료, 접착 조제, 할레이션 방지제, 보존 안정제, 소포제, 형상 개량제 등을 함유해도 된다.

[0283] 〔패턴의 형성 방법〕

[0284] 또, 본 실시형태의 하나는 패턴 형성 방법이며, 당해 패턴 형성 방법으로서는, 기판 상에, 본 실시형태의 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(A-1)과, 상기 레지스트 하층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(A-2)와, 상기 공정(A-2) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상을 행하는 공정(A-3)을 포함한다.

[0285] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 수지를 포함하는 유효 성분의 함유량이 소정치 이하로 제한되고 있음에도 불구하고, 각종 디바이스의 제조에 적합한 후막인 레지스트 보조막(여기에서는, 레지스트 하층막)을 형성할 수 있다.

[0286] 2층 레지스트법이나 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 카본막용의 포토레지스트 하층막 재료로 하는 경우는, 본 실시형태의 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1)과, 상기 레지스트 하층막 상에, 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2)와, 상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(B-3)과, 상기 공정(B-3) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4)와, 상기 공정(B-4) 후, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 해서 상기 레지스트 중간층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 중간층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-5)를 포함한다.

[0287] 전술한 레지스트 하층막은, 본 실시형태의 레지스트 보조막 조성물로 형성되는 것이면, 그 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 수법을 적용할 수 있다. 예를 들면, 본 실시형태의 레지스트 보조막 조성물을 스핀 코팅이나 스크린 인쇄 등의 공지된 도포법 혹은 인쇄법 등으로 기판 상에 부여한 후, 유기 용매를 휘발시키는 등 해

서 제거함으로써, 레지스트 하층막을 형성할 수 있다.

[0288] 레지스트 하층막의 형성 시에는, 상층 레지스트와의 믹싱 현상의 발생을 억제함과 함께 가교 반응을 촉진시키기 위해서, 베이크를 하는 것이 바람직하다. 이 경우, 베이크 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 80~600℃의 범위 내인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200~400℃이다. 또한, 베이크 시간도, 특별히 한정되지 않지만, 10~300초간의 범위 내인 것이 바람직하다. 한편, 레지스트 하층막의 두께는, 요구 성능에 따라서 적절히 선정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 3~20,000nm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~15,000nm이며, 더 바람직하게는 50~1000nm이다.

[0289] 기판 상에 레지스트 하층막을 제작한 후, KrF 엑시머 레이저나 ArF 엑시머 레이저용의 반사 방지막 또는 EUV 리소그래피용의 포토레지스트 하층막 재료로 하는 경우는, 그 위에 단층 레지스트층을 제작하는 것이 바람직하다. 이 경우, 이 레지스트층을 형성하기 위한 포토레지스트 재료로서는 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0290] 기판 상에 레지스트 하층막을 제작한 후, 2층 레지스트법이나 3층 레지스트법에서 사용되는 스핀 온 카본막용의 포토레지스트 하층막 재료로 하는 경우는, 2층 프로세스의 경우는 그 위에 규소 함유 레지스트층, 혹은 통상의 탄화수소로 이루어지는 단층 레지스트, 3층 프로세스의 경우는 그 위에 규소 함유 중간층, 또 그 위에 규소를 포함하지 않는 단층 레지스트층을 제작하는 것이 바람직하다. 이 경우, 이 레지스트층을 형성하기 위한 포토레지스트 재료로서는 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0291] 2층 프로세스용의 규소 함유 레지스트 재료로서는, 산소 가스 에칭 내성의 관점에서, 베이스 폴리머로서 폴리실세스퀴옥세인 유도체 또는 바이닐실레인 유도체 등의 규소 원자 함유 폴리머를 사용하고, 추가로 유기 용매, 산 발생제, 필요에 따라 염기성 화합물 등을 포함하는 포지티브형의 포토레지스트 재료가 바람직하게 이용된다. 여기에서 규소 원자 함유 폴리머로서는, 이 종류의 레지스트 재료에 있어서 이용되고 있는 공지된 폴리머를 사용할 수 있다.

[0292] 3층 프로세스용의 규소 함유 중간층으로서는 폴리실세스퀴옥세인 베이스의 중간층이 바람직하게 이용된다. 중간층에 반사 방지막으로서 효과를 가지게 하는 것에 의해, 효과적으로 반사를 억제할 수 있는 경향이 있다. 예를 들면, 193nm 노광용 프로세스에 있어서, 레지스트 하층막으로서 방향족 기를 많이 포함하여 기판 에칭 내성이 높은 재료를 이용하면, k치가 높아져, 기판 반사가 높아지는 경향이 있지만, 중간층에서 반사를 억제하는 것에 의해, 기판 반사를 0.5% 이하로 할 수 있다. 이와 같은 반사 방지 효과가 있는 중간층으로서는, 이하로 한정되지 않지만, 193nm 노광용으로서는 페닐기 또는 규소-규소 결합을 갖는 흡광기가 도입된, 산 혹은 열로 가교하는 폴리실세스퀴옥세인이 바람직하게 이용된다.

[0293] 또한, Chemical Vapour Deposition(CVD)법으로 형성한 중간층을 이용할 수도 있다. CVD법으로 제작한 반사 방지막으로서의 효과가 높은 중간층으로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들면, SiON막이 알려져 있다. 일반적으로는, CVD법보다 스핀 코팅법이나 스크린 인쇄 등의 습식 프로세스에 의한 중간층의 형성 쪽이, 간편하고 비용적인 메리트가 있다. 한편, 3층 프로세스에 있어서의 상층 레지스트는, 포지티브형이어도 네거티브형이어도 어느 쪽이어도 되고, 또한, 통상 이용되고 있는 단층 레지스트와 동일한 것을 이용할 수 있다.

[0294] 상기 포토레지스트 재료에 의해 레지스트층을 형성하는 경우에 있어서는, 상기 레지스트 하층막을 형성하는 경우와 마찬가지로, 스핀 코팅법이나 스크린 인쇄 등의 습식 프로세스가 바람직하게 이용된다. 또한, 레지스트 재료를 스핀 코팅법 등으로 도포한 후, 통상, 프리베이크가 행해지지만, 이 프리베이크는, 80~180℃에서 10~300초의 범위에서 행하는 것이 바람직하다. 그 후, 통상적 방법에 따라, 노광을 행하고, 포스트 익스포저 베이크(PEB), 현상을 행함으로써, 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 한편, 레지스트막의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로는, 10~50,000nm가 바람직하고, 20~20,000nm가 보다 바람직하며, 더 바람직하게는 50~15,000nm이다.

[0295] 또한, 노광광은, 사용하는 포토레지스트 재료에 따라서 적절히 선택해서 이용하면 된다. 일반적으로는, 파장 300nm 이하의 고에너지선, 구체적으로는 248nm, 193nm, 157nm의 엑시머 레이저, 3~20nm의 연X선, 전자빔, X선 등을 들 수 있다.

[0296] 전술한 방법에 의해 형성되는 레지스트 패턴은, 본 실시형태에 의한 레지스트 하층막에 의해 패턴 무너짐이 억제된 것이 된다. 그 때문에, 본 실시형태에 의한 레지스트 하층막을 이용함으로써, 보다 미세한 패턴을 얻을 수 있고, 또한, 그 레지스트 패턴을 얻기 위해서 필요한 노광량을 저하시킬 수 있다.

[0297] 다음으로, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 해서 에칭을 행한다. 2층 프로세스에 있어서의 레지스트 하층막의 에칭으로서는, 가스 에칭이 바람직하게 이용된다. 가스 에칭으로서는, 산소 가스를 이용한 에칭이 적합하다. 산

소 가스에 더하여, He, Ar 등의 불활성 가스나, CO, CO_2, NH_3, SO_2, N_2, NO_2, H_2 가스를 가하는 것도 가능하다. 또한, 산소 가스를 이용하지 않고서, CO, CO_2, NH_3, N_2, NO_2, H_2 가스만으로 가스 에칭을 행할 수도 있다. 특히 후자의 가스는, 패턴 측벽의 언더컷 방지를 위한 측벽 보호를 위해서 바람직하게 이용된다.

[0298] 한편, 3층 프로세스에 있어서의 중간층의 에칭에 있어서도, 가스 에칭이 바람직하게 이용된다. 가스 에칭으로서는, 전술한 2층 프로세스에 있어서 설명한 것과 마찬가지의 것이 적용 가능하다. 특히, 3층 프로세스에 있어서의 중간층의 가공은, 프레온계의 가스를 이용하여 레지스트 패턴을 마스크로 해서 행하는 것이 바람직하다. 그 후, 전술한 바와 같이 중간층 패턴을 마스크로 해서, 예를 들면 산소 가스 에칭을 행함으로써, 레지스트 하층막의 가공을 행할 수 있다.

[0299] 여기에서, 중간층으로서 무기 하드 마스크 중간층막을 형성하는 경우는, CVD법이나 ALD법 등으로, 규소 산화막, 규소 질화막, 규소 산화 질화막(SiON막)이 형성된다. 질화막의 형성 방법으로서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들면, 일본 특허공개 2002-334869호 공보, WO2004/066377에 기재된 방법을 이용할 수 있다. 이와 같은 레지스트 중간층막 상에 직접 포토레지스트막을 형성할 수 있지만, 레지스트 중간층막 상에 유기 반사 방지막(BARC)을 스핀 코팅으로 형성하고, 그 위에 포토레지스트막을 형성해도 된다.

[0300] 중간층으로서, 폴리실세스퀴옥세인 베이스의 중간층도 바람직하게 이용된다. 레지스트 중간층막에 반사 방지막으로서 효과를 가지게 하는 것에 의해, 효과적으로 반사를 억제할 수 있는 경향이 있다. 폴리실세스퀴옥세인 베이스의 중간층의 구체적인 재료에 대해서는, 이하로 한정되지 않지만, 예를 들면, 일본 특허공개 2007-226170호, 일본 특허공개 2007-226204호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

[0301] 또한, 다음의 기판의 에칭도, 통상적 방법에 의해 행할 수 있고, 예를 들면, 기판이 SiO_2, SiN이면 프레온계 가스를 주체로 한 에칭, p-Si나 Al, W이면 염소계, 브로민계 가스를 주체로 한 에칭을 행할 수 있다. 기판을 프레온계 가스로 에칭하는 경우, 2층 레지스트 프로세스의 규소 함유 레지스트와 3층 프로세스의 규소 함유 중간층은, 기판 가공과 동시에 박리된다. 한편, 염소계 혹은 브로민계 가스로 기판을 에칭한 경우는, 규소 함유 레지스트층 또는 규소 함유 중간층의 박리가 별도로 행해지고, 일반적으로는, 기판 가공 후에 프레온계 가스에 의한 드라이 에칭 박리가 행해진다.

[0302] 본 실시형태에 의한 레지스트 하층막은, 이들 기판의 에칭 내성이 우수한 특징이 있다. 한편, 기판은, 공지된 것을 적절히 선택해서 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, Si, α-Si, p-Si, SiO_2, SiN, SiON, W, TiN, Al 등을 들 수 있다. 또한, 기판은, 기재(지지체) 상에 피가공막(피가공 기판)을 갖는 적층체여도 된다. 이와 같은 피가공막으로서는, Si, SiO_2, 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, 가공 대상이 되는 기판 혹은 피가공막의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 50~1,000,000nm 정도인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 75~500,000nm이다.

[0303] 본 발명의 일 태양의 레지스트 보조막 조성물은, 레지스트 중간층막의 형성에 이용할 수도 있다. 본 발명의 다른 실시형태의 패턴의 형성 방법은, 기판 상에, 레지스트 하층막을 형성하는 공정(B-1)과, 상기 레지스트 하층막 상에, 본 발명의 실시형태의 레지스트 보조막 조성물을 이용하여 레지스트 중간층막을 형성하는 공정(B-2)와, 상기 레지스트 중간층막 상에, 적어도 1층의 포토레지스트층을 형성하는 공정(B-3)과, 상기 공정(B-3) 후, 상기 포토레지스트층의 소정의 영역에 방사선을 조사하고, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정(B-4)와, 상기 공정(B-4) 후, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 해서 상기 레지스트 중간층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 중간층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 상기 레지스트 하층막을 에칭하고, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 에칭 마스크로 해서 기판을 에칭함으로써 기판에 패턴을 형성하는 공정(B-5)를 포함한다.

[0304] **실시예**

[0305] 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.

[0306] (1) 도막의 막 두께

[0307] 레지스트 보조막 조성물로 형성한 도막의 막 두께는, 막 두께 측정 시스템(장치명 「F20」, 필메트릭스사제)을 이용하여, 온도 23℃, 습도 50%(상대습도)의 항온 항습실 내에서 측정했다.

[0308] (2) 수지의 구성 단위의 함유 비율

[0309] 수지의 구성 단위의 함유 비율은, ^{13}C-NMR(형식 「JNM-ECA500」, 니혼 전자 주식회사제, 125MHz)을 이용하고, 중클로로폼을 용매로서 사용하여, ^{13}C의 정량 모드로 1024회의 적산을 행하여 측정했다.

[0310] (3) 수지의 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 분자량 분포(Mw/Mn)

[0311] 수지의 Mw 및 Mn은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로, 하기 조건에서, 폴리스타이렌을 표준 물질로 하여 측정했다.

[0312] · 장치명: 히타치제 LaChrom 시리즈

[0313] · 검출기: RI 검출기 L-2490

[0314] · 칼럼: 도소제 TSKgel GMHHR-M 2개 + 가이드 칼럼 HHR-H

[0315] · 용매: THF(안정제 함유)

[0316] · 유속: 1mL/min

[0317] · 칼럼 온도: 40℃

[0318] 그리고, 산출한 수지의 Mw와 Mn의 비〔Mw/Mn〕를, 당해 수지의 분자량 분포의 값으로서 산출했다.

[0319] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 사용한 용매는 이하와 같다.

[0320] <성분(B1)>

[0321] · HBM: 2-하이드록시아이소뷰티르산 메틸, 상기 일반식(b-1) 중, R^1이 메틸기인 화합물.

[0322] · iPHIB: 2-하이드록시아이소뷰티르산 아이소프로필, 상기 일반식(b-1) 중, R^1이 i-프로필기인 화합물.

[0323] · iBHIB: 2-하이드록시아이소뷰티르산 아이소뷰틸, 상기 일반식(b-1) 중, R^1이 i-뷰틸기인 화합물.

[0324] · nBHIB: 2-하이드록시아이소뷰티르산 n-뷰틸, 상기 일반식(b-1) 중, R^1이 n-뷰틸기인 화합물.

[0325] <성분(B2)>

[0326] · PGMEA: 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터 아세테이트

[0327] · MMP: 3-메톡시프로피온산 메틸

[0328] · nBuOAc: 아세트산 n-뷰틸

[0329] · EL: 락트산 에틸

[0330] [노볼락 수지를 포함하는 레지스트 보조막 조성물]

[0331] 실시예 1a～47a, 비교예 1a～6a

[0332] 액정 수지로서, 「EP4080G」와 「EP4050G」(모두 아사히 유키자이 주식회사제)를 1:1(질량비)로 혼합한 크레졸 노볼락 수지를 사용했다.

[0333] 상기 크레졸 노볼락 수지 84질량부와, 다이아조나프토퀴논형 감광제(상품명 「DTEP-350」, 다이토 케믹스 주식회사제) 16질량부를, 표 1에 나타내는 종류 및 배합비의 용매에 혼합하고 용해시켜, 표 1 및 표 2에 기재된 유효 성분(상기 크레졸 노볼락 수지 및 감광제) 농도로 한 레지스트 보조막 조성물을 각각 조제했다.

[0334] 그리고, 조제한 레지스트 보조막 조성물을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 1600rpm으로 스핀 코팅하여 도막을 형성하고, 당해 도막에 대해서 110℃에서 90초간의 프리베이크를 행하여, 레지스트 보조막을 형성하고, 그 레지스트 보조막 상의 임의로 선택한 5개소에 있어서의 막 두께를 측정하고, 그 5개소의 막 두께의 평균치를 평균 막 두께로서 산출했다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0335] [표 1]

표 1

	용매의 종류·배합량		유효 성분 농도 (질량%)	막 두께 (nm)
	종류	배합량 (질량%)		
실시예 1a	HBM	100	25	2920
실시예 2a			20	1680
실시예 3a			18	1350
실시예 4a			16	1050
실시예 5a	iPHIB	100	22	2100
실시예 6a			20	1550
실시예 7a			18	1200
실시예 8a	iBHIB	100	25	2850
실시예 9a			22	1850
실시예 10a			20	1450
실시예 11a			18	1030
실시예 12a	nBHIB	100	25	2450
실시예 13a			22	1550
실시예 14a			20	1200
비교예 1a	PGMEA	100	25	1850
비교예 2a			23	1480
비교예 3a			21	1180
비교예 4a	EL	100	25	2050
비교예 5a			23	1650
비교예 6a			21	1300

[0336]

[0337] [표 2]

표 2

	용매의 종류·배합량				유효 성분 농도 (질량%)	평균 막 두께 (nm)
	종류	배합량 (질량%)	종류	배합량 (질량%)		
실시예 15a	HBM	70	PGMEA	30	25	2560
실시예 16a					22	1850
실시예 17a					20	1460
실시예 18a	HBM	30	PGMEA	70	25	2090
실시예 19a					22	1550
실시예 20a					20	1250
실시예 21a	HBM	70	MMP	30	25	2390
실시예 22a					22	1680
실시예 23a					20	1390
실시예 24a	HBM	30	MMP	70	25	1870
실시예 25a					22	1360
실시예 26a					20	1110
실시예 27a	HBM	80	nBuOAc	20	25	2890
실시예 28a					22	2040
실시예 29a					20	1650
실시예 30a	iPHIB	70	PGMEA	30	25	2450
실시예 31a					22	1710
실시예 32a					20	1350
실시예 33a	iPHIB	30	PGMEA	70	25	2080
실시예 34a					22	1490
실시예 35a					20	1190
실시예 36a	iBHIB	70	PGMEA	30	25	2670
실시예 37a					22	1780
실시예 38a					20	1280
실시예 39a	iBHIB	30	PGMEA	70	25	2060
실시예 40a					22	1460
실시예 41a					20	1160
실시예 42a	nBHIB	70	PGMEA	30	25	2560
실시예 43a					22	1600
실시예 44a					20	1250
실시예 45a	nBHIB	30	PGMEA	70	25	2010
실시예 46a					22	1360
실시예 47a					20	1130

[0338]

[0339] 표 1로부터, 실시예 1a～14a에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 동일한 정도의 수지분 농도의 비교예 1b～6b의 레지스트 보조막 조성물에 비해, 후막인 레지스트 보조막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0340] 또한, 표 2로부터, 실시예 15a～47a에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 노볼락 수지의 함유량이 20～25질량%로 적음에도 불구하고, 후막인 레지스트 보조막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0341] [에틸렌성 불포화형 수지(0)을 포함하는 레지스트 보조막 조성물]

[0342] 실시예 1b～35b, 비교예 1b～19b

[0343] 에틸렌성 불포화형 수지(0)으로서, 하이드록시스타이렌/t-뷰틸 아크릴레이트=2/1(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(마루젠 석유화학 주식회사제, Mw=20,000)를 이용했다.

[0344] 상기 공중합체와, 표 3 및 표 4에 나타내는 종류 및 배합비의 혼합 용매를 혼합하여, 표 3 및 표 4에 기재된 유효 성분(에틸렌성 불포화 수지(0)) 농도로 한 레지스트 보조막 조성물을 각각 조제했다.

[0345] 그리고, 조제한 레지스트 보조막 조성물을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 1600rpm으로 스핀 코팅하여 도막을 형성하고, 당해 도막에 대해서 110℃에서 90초간의 프리베이크를 행하여, 레지스트 보조막을 형성하고, 그 레지

스트 보조막 상의 임의로 선택한 5개소의 막 두께를 측정하고, 그 5개소의 막 두께의 평균치를 평균 막 두께로서 산출했다. 결과를 표 3 및 표 4에 나타낸다.

[0346] [표 3]

표 3

	용매의 종류	유효 성분 농도 (질량%)	평균 막 두께 (nm)
실시예 1b	HBM	35	25700
실시예 2b		30	10600
실시예 3b		20	2430
실시예 4b		15	1030
실시예 5b		10	547
실시예 6b	iPHIB	35	26000
실시예 7b		30	11000
실시예 8b		20	2110
실시예 9b		15	834
실시예 10b		10	436
실시예 11b	iBHIB	35	35700
실시예 12b		30	15200
실시예 13b		20	2320
실시예 14b		15	811
실시예 15b		10	418
실시예 16b	nBHIB	35	26900
실시예 17b		30	12300
실시예 18b		20	2100
실시예 19b		15	786
실시예 20b		10	400
실시예 27b	HBM/nBuOAc =8/2(질량비) 의 혼합 용매	35	18200
실시예 28b		30	8470
실시예 29b		20	2350
실시예 30b		10	716
실시예 31b	HBM/MMP =5/5(질량비) 의 혼합 용매	40	25000
실시예 32b		35	13500
실시예 33b		30	5680
실시예 34b		20	2170
실시예 35b		10	562

[0347]

[0348] [표 4]

표 4

	용매의 종류	유효 성분 농도 (질량%)	평균 막 두께 (nm)
비교예 1b	PGMEA	40	21700
비교예 2b		35	11200
비교예 3b		30	5050
비교예 4b		20	1430
비교예 5b		15	555
비교예 6b		10	444
비교예 7b	MMP	30	4190
비교예 8b		20	1350
비교예 9b		15	676
비교예 10b		10	378
비교예 11b	nBuOAc	30	7380
비교예 12b		20	2070
비교예 13b		15	1010
비교예 14b		10	481
비교예 15b	EL	35	15300
비교예 16b		30	7700
비교예 17b		20	1870
비교예 18b		15	777
비교예 19b		10	429

[0349]

[0350] 표 3 및 표 4로부터, 실시예 1b~35b에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 동일한 수지분 농도의 비교예 1b~19b의 레지스트 보조막 조성물에 비해, 후막인 보조막 레지스트막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0351] [에틸렌성 불포화 수지(i)~(vi)을 포함하는 레지스트 보조막 조성물]

[0352] 합성예 1~6(에틸렌성 불포화형 수지(i)~(vi)의 합성)

[0353] (1) 원료 모노머

[0354] 에틸렌성 불포화 수지(i)~(vi)의 합성에 있어서, 이하의 원료 모노머를 이용했다. 각 원료 모노머의 구조는 표 5에 나타내는 바와 같다.

[0355] · EADM: 2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트

[0356] · MADM: 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트

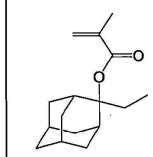
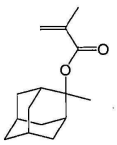
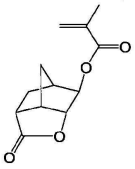
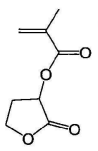
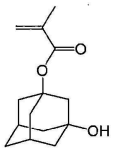
[0357] · NML: 2-메타크로일옥시-4-옥사트라이사이클로[4.2.1.$0^{3,7}$]노난-5-온

[0358] · GBLM: α-메타크로일옥시-γ-뷰티로락톤

[0359] · HADM: 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트

[0360] [표 5]

표 5

원료 모노머	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM
화합물명	2-에틸-2-아다만틸 메타크릴레이트	2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트	2-메타크로일옥시-4-옥사트라이사이클로[4.2.1.0^{3,7}]노난-5-온	α-메타크로일옥시-γ-뷰티로락톤	3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트
구조					

[0361]

[0362] (2) 에틸렌성 불포화형 수지(i)~(vi)의 합성

[0363] 300mL의 환저 플라스크 내에, 표 6에 기재된 종류 및 몰비로 원료 모노머를 총량 10g 배합하고, 추가로 테트라하이드로퓨란(와코 준야쿠 공업 주식회사제, 특급 시약, 안정제 비함유) 300g을 가하고 교반한 후, 30분간 질소 기류하에서 탈기를 행했다. 탈기 후, 2,2'-아조비스(아이소뷰티로나이트릴)(도쿄 화성공업 주식회사제, 시약) 0.95g을 첨가하고, 질소 기류하에서 60℃에서, 원하는 분자량의 수지가 얻어지도록, 중합 반응을 실시했다.

[0364] 반응 종료 후, 실온(25℃)까지 냉각한 반응액을, 대과잉의 헥세인에 적하하여 중합물을 석출시켰다. 석출된 중합물을 여과 분별하고, 얻어진 고체를 메탄올로 세정한 후, 50℃에서 24시간 감압 건조시켜, 목적하는 에틸렌성 불포화형 수지(i)~(vi)을 각각 얻었다.

[0365] 얻어진 에틸렌성 불포화형 수지(i)~(vi)에 대하여, 전술한 측정 방법에 기초하여, 각 구성 단위의 함유 비율, 및, Mw, Mn 및 Mw/Mn을 측정 및 산출했다. 이들의 결과를 표 6에 나타낸다.

[0366] [표 6]

표 6

아크릴형 수지	원료 모노머의 배합 비율(몰비)					수지의 구성 단위의 함유 비율(몰%)						수지의 분자량		
	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM	합계	Mw	Mn	Mw/Mn
수지(i)	40		40		20	32.8		38.3		28.9	100	5940	3260	1.82
수지(ii)	40			40	20	30.7			43.9	25.4	100	9850	4820	2.04
수지(iii)		40	40		20		38.0	37.7		24.3	100	6480	3160	2.05
수지(iv)		40		40	20		23.7		44.9	31.4	100	15800	6820	2.32
수지(v)		40	40		20		41.6	33.0		25.4	100	14200	7260	1.96
수지(vi)		40		60			25.4		74.6		100	11500	3770	3.05

[0367]

[0368] 실시예 1c~18c, 비교예 1c~12c

[0369] 상기 합성예 1~6에서 얻은 에틸렌성 불포화형 수지(i)~(vi)의 어느 것을, 표 7 및 8에 나타내는 종류의 용매와 혼합하여, 표 7 및 8에 기재된 유효 성분(에틸렌성 불포화형 수지(i)~(vi)) 농도로 한 레지스트 보조막 조성물을 각각 조제했다.

[0370] 그리고, 조제한 레지스트 보조막 조성물을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 3000rpm으로 스핀 코팅하여 도막을 형성하고, 당해 도막에 대해서 90℃에서 60초간의 프리베이크를 행하여, 레지스트 보조막을 형성하고, 그 레지스트 보조막 상의 임의로 선택한 5개소의 막 두께를 측정하고, 그 5개소의 막 두께의 평균치를 평균 막 두께로서 산출했다. 결과를 표 7 및 표 8에 나타낸다.

[0371] [표 7]

표 7

	아크릴형 수지	용매의 종류	유효 성분 농도 (질량%)	평균 막 두께 (nm)
실시예 1c	수지(i)	HBM	10	343
실시예 2c			5	131
실시예 3c			2	45.7
실시예 4c	수지(ii)	HBM	10	373
실시예 5c			5	132
실시예 6c			2	42.1
실시예 7c	수지(iii)	HBM	10	361
실시예 8c			5	142
실시예 9c			2	44.9
실시예 10c	수지(iv)	HBM	10	401
실시예 11c			5	142
실시예 12c			2	44.7
실시예 13c	수지(v)	HBM	10	420
실시예 14c			5	143
실시예 15c			2	44.1
실시예 16c	수지(vi)	HBM	10	343
실시예 17c			5	133
실시예 18c			2	45.4

[0372]

[0373] [표 8]

표 8

	아크릴형 수지	용매의 종류	유효 성분 농도 (질량%)	평균 막 두께 (nm)
비교예 1c	수지(i)	PGMEA	10	215
비교예 2c			5	95.7
비교예 3c			2	28.9
비교예 4c	수지(ii)	PGMEA	10	237
비교예 5c			5	90.0
비교예 6c			2	28.1
비교예 7c	수지(iii)	PGMEA	10	232
비교예 8c			5	92.3
비교예 9c			2	33.9
비교예 10c	수지(iv)	PGMEA	10	256
비교예 11c			5	97.2
비교예 12c			2	29.8

[0374]

[0375] 표 7 및 표 8로부터, 실시예 1c~18c에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 동일한 수지분 농도의 비교예 1c~12c의 레지스트 보조막 조성물에 비해, 후막인 레지스트 보조막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0376] [실시예 1d, 비교예 1d]

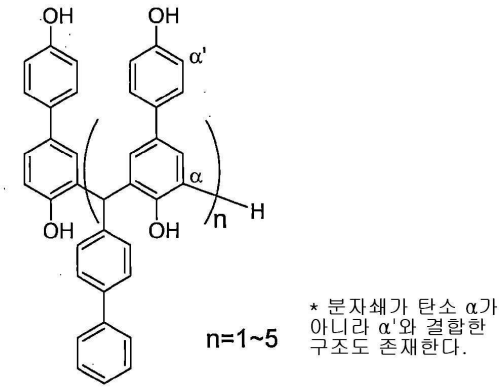
[0377] (하층막 조성물의 조제)

[0378] 표 9에 나타내는 조성이 되도록, 하층막 조성물을 조제했다. 중합체, 산 발생제, 가교제 및 유기 용매에 대해서는 이하의 것을 이용했다.

[0379] 중합체: 식(R1-1)의 수지는 다음과 같이 조제했다. 즉, 4,4-바이페놀 30g과, 4-바이페닐알데하이드 15g과, 아세트산 뷰틸 100mL를 투입하고, p-톨루엔설폰산 3.9g을 가하여, 반응액을 조제했다. 이 반응액을 90℃에서 3시간 교반하여 반응을 행했다. 다음으로, 반응액을 농축하고, 반응 용액을 400mL의 n-헵테인 중에 적하했다. 이와 같

이 해서 얻어지는 생성 수지를 응고 정제시키고, 생성된 백색 분말을 여과하고, 감압하 40℃에서 하룻밤 건조시켜 하기 식(R1-1)로 표시되는 수지를 얻었다.

[0380] [화학식 16]



[0381]

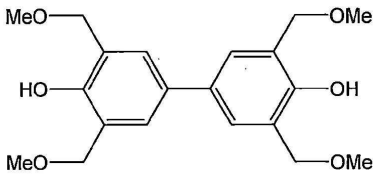
[0382] (R1-1)

[0383] 산 발생제: 미도리 가가쿠사제 다이터셔리뷰틸 다이페닐아이오도늄 노나플루오로메테인설포네이트(DTDPI)

[0384] 가교제: 산와 케미컬사제 니카락 MX270(니카락)

[0385] 혼슈 화학공업사제 TMOM-BP(하기 식으로 표시되는 화합물)

[0386] [화학식 17]



[0387]

[0388] 유기 용매: 2-하이드록시아이소뷰티르산 메틸(HBM)

[0389] [표 9]

	중합체 (질량부)	용매 (질량부)	산 발생제 (질량부)	가교제 (질량부)
실시예 1d	R1-1 (10)	HBM (90)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[0390]

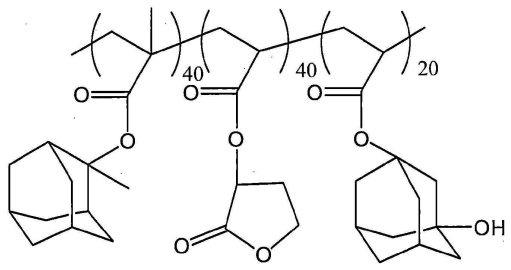
[0391] 다음으로, 실시예 1d에서 조제한 하층막 조성물을 막 두께 300nm의 SiO_2 기판 상에 도포하고, 240℃에서 60초간, 추가로 400℃에서 120초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 85nm의 하층막을 형성했다. 이 하층막 상에, ArF용 레지스트 용액을 도포하고, 130℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 140nm의 포토레지스트층을 형성했다.

[0392] 한편, ArF용 레지스트 용액으로서는, 하기 식(1d)의 수지: 5질량부, 트라이페닐설포늄 노나플루오로메테인설포네이트: 1질량부, 트라이뷰틸아민: 2질량부, 및 PGMEA: 92질량부를 배합하여 조제한 것을 이용했다.

[0393] 하기 식(1d)의 수지는, 다음과 같이 조제했다. 즉, 2-메틸-2-메타크릴로일옥시아다만테인 4.15g, 메타크릴로일옥시-γ-뷰티로락톤 3.00g, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 2.08g, 아조비스아이소뷰티로나이트릴 0.38g을, 테트라하이드로퓨란 80mL에 용해시켜 반응 용액으로 했다. 이 반응 용액을, 질소 분위기하, 반응 온도를 63℃로 유지하여, 22시간 중합시킨 후, 반응 용액을 400mL의 n-헥세인 중에 적하했다. 이와 같이 해서 얻어지는 생성 수지를 응고 정제시키고, 생성된 백색 분말을 여과하고, 감압하 40℃에서 하룻밤 건조시켜 하기 식

(1d)로 표시되는 수지를 얻었다.

[0394] [화학식 18]



(1d)

[0395]

[0396] (식(1d) 중, 40, 40, 20은, 각 구성 단위의 비율을 나타내는 것이고, 블록 공중합체를 나타내는 것은 아니다.)

[0397] 이어서, 전자선 묘화 장치(엘리오닉스사제; ELS-7500, 50keV)를 이용하여, 상기 포토레지스트층을 노광하고, 115℃에서 90초간 베이크(PEB)하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액으로 60초간 현상하는 것에 의해, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0398] [비교예 1d]

[0399] 레지스트 하층막의 형성을 행하지 않는 것 이외에는, 실시예 1d와 마찬가지로 해서 포토레지스트층을 SiO_2 기판 상에 직접 형성하여, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0400] [평가]

[0401] 실시예 1d 및 비교예 1d의 각각에 대하여, 얻어진 40nmL/S(1:1) 및 80nmL/S(1:1)의 레지스트 패턴의 형상을 (주)히타치 제작소제 전자 현미경 「S-4800」을 이용하여 관찰했다. 현상 후의 레지스트 패턴의 형상에 대해서는, 패턴 무너짐이 없고, 직사각형성(矩形性)이 양호한 것을 「양호」로 하고, 그렇지 않은 것을 「불량」으로 해서 평가했다. 또한, 당해 관찰의 결과, 패턴 무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 최소의 선폭을 해상성으로 해서 평가의 지표로 했다. 또, 양호한 패턴 형상을 묘화 가능한 최소의 전자선 에너지량을 감도로 해서, 평가의 지표로 했다. 그 결과를 표 10에 나타낸다.

[0402] [표 10]

	레지스트 보조막 조성물	해상성 (nmL/S)	감도 ($\mu C/cm^2$)	레지스트 패턴 형상
실시예 1d	있음	40	10	양호
비교예 1d	없음	81	25	불량

[0403]

[0404] 표 10으로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1d에 있어서의 레지스트 패턴은, 비교예 1d에 비교해서, 해상성 및 감도 모두 유의하게 우수한 것이 확인되었다. 이러한 결과는, 레지스트 보조막 조성물이 레지스트 패턴의 밀착성을 높이고 있는 영향에 의한 것이라고 생각된다. 또한, 실시예 1d는, 현상 후의 레지스트 패턴 형상도 패턴 무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 것이 확인되었다. 또, 현상 후의 레지스트 패턴 형상의 상위로부터, 실시예 1d에 있어서의 레지스트 보조막 조성물은, 레지스트 재료와의 밀착성이 좋은 것이 나타났다.

[0405] 이와 같이 본 실시형태의 요건을 만족시키는 레지스트 보조막 조성물을 이용한 경우는, 당해 요건을 만족시키지 않는 비교예 1d에 비해, 양호한 레지스트 패턴 형상을 부여할 수 있다. 상기한 본 실시형태의 요건을 만족시키는 한, 실시예에 기재한 레지스트 보조막 조성물 이외에 대해서도 마찬가지의 효과를 나타낸다.

[0406] [실시예 2d]

[0407] 실시예 1d에서 조제한 레지스트 보조막 조성물을 막 두께 300nm의 SiO_2 기판 상에 도포하고, 240℃에서 60초간, 추가로 400℃에서 120초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 90nm의 레지스트 하층막을 형성했다. 이 레지스트 하층막 상에, 규소 함유 중간층 재료를 도포하고, 200℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 35nm의 레지스트 중간층막을 형성했다. 추가로, 이 레지스트 중간층막 상에, 상기 ArF용 레지스트 용액을 도포하고, 130℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 150nm의 포토레지스트층을 형성했다. 한편, 규소 함유 중간층 재료

로서는, 일본 특허공개 2007-226170호 공보 <합성예 1>에 기재된 규소 원자 함유 폴리머(폴리머 1)를 이용했다.

[0408] 이어서, 전자선 묘화 장치(엘리오닉스사제; ELS-7500, 50keV)를 이용하여, 상기 포토레지스트층을 마스크 노광하고, 115℃에서 90초간 베이크(PEB)하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액으로 60초간 현상하는 것에 의해, 45nmL/S(1:1)의 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0409] 그 후, 삼코 인터내셔널사제 「RIE-10NR」을 이용하여, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 해서 규소 함유 레지스트 중간층막의 드라이 에칭 가공을 행했다. 계속해서, 얻어진 규소 함유 레지스트 중간층막 패턴을 마스크로 한 레지스트 하층막의 드라이 에칭 가공과, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 마스크로 한 SiO_2막의 드라이 에칭 가공을 순차적으로 행했다.

[0410] 각각의 에칭 조건은, 하기에 나타내는 바와 같다.

[0411] 레지스트 패턴의 레지스트 중간층막에 대한 에칭 조건

[0412] 출력: 50W

[0413] 압력: 20Pa

[0414] 시간: 1min

[0415] 에칭 가스

[0416] Ar 가스 유량:CF_4 가스 유량:O_2 가스 유량=50:8:2(sccm)

[0417] 레지스트 중간층막 패턴의 레지스트 하층막에 대한 에칭 조건

[0418] 출력: 50W

[0419] 압력: 20Pa

[0420] 시간: 2min

[0421] 에칭 가스

[0422] Ar 가스 유량:CF_4 가스 유량:O_2 가스 유량=50:5:5(sccm)

[0423] 레지스트 하층막 패턴의 SiO_2막에 대한 에칭 조건

[0424] 출력: 50W

[0425] 압력: 20Pa

[0426] 시간: 2min

[0427] 에칭 가스

[0428] Ar 가스 유량:C_5F_{12} 가스 유량:C_2F_6 가스 유량:O_2 가스 유량

[0429] =50:4:3:1(sccm)

[0430] <패턴 형상의 평가>

[0431] 상기한 바와 같이 해서 얻어진 실시예 2d의 패턴 단면(에칭 후의 SiO_2막의 형상)을, (주)히타치 제작소제 전자현미경 「S-4800」을 이용하여 관찰한 바, 본 실시형태의 레지스트 보조막 조성물을 이용한 실시예는, 다층 레지스트 가공에 있어서의 에칭 후의 SiO_2막의 형상은 직사각형이며, 결함도 확인되지 않아 양호한 것이 확인되었다.

[0432] [에틸렌성 불포화형 수지(0) 및 산 발생제를 포함하는 레지스트 보조막 조성물]

[0433] 표 11 및 표 12에 나타내는 배합으로 레지스트 보조막 조성물을 조제하여, 표 11 및 표 12에 나타내는 원료로서 이용한 수지(i)~(v) 및 산 발생제(i)~(iv)에 대한 용해성 평가를 행했다.

[0434] <용매>

[0435] HBM: 2-하이드록시아이소뷰티르산 메틸(미쓰비시 가스 화학사제)

[0436] αMBM: α-메톡시아이소뷰티르산 메틸(「US2014/0275016호」를 참고로 합성했다)

[0437] αFBM: α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸(「WO2020/004467호」를 참고로 합성했다)

[0438] αABM: α-아세틸옥시아이소뷰티르산 메틸(「WO2020/004466호」를 참고로 합성했다)

[0439] 3HBM: 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸(도쿄 화성공업사제)

[0440] iPHIB: 2-하이드록시아이소뷰티르산 아이소프로필(미쓰비시 가스 화학사제)

[0441] PGME: 1-메톡시-2-프로판올(시그마-알드리치사제)

[0442] <수지>

[0443] 상기 방법으로 이하의 조성(분자량)의 수지를 합성했다.

[0444] (i) EADM/NML=18/82(Mn=3750)

[0445] (ii) MADM/NML=25/75(Mn=2740)

[0446] (iii) MADM/GBLM=25/75(Mn=3770)

[0447] (iv) MADM/NML/HADM=42/33/25(Mn=7260)

[0448] (v) 하이드록시스타이렌/t-뷰틸 아크릴레이트/스타이렌=3/1/1(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(마루젠 석유화학 주식회사제, Mw=12,000)

[0449] <산 발생제>

[0450] (i) WPAG-336(후지필름 와코 준야쿠사제)

[0451] (ii) WPAG-367(후지필름 와코 준야쿠사제)

[0452] (iii) WPAG-145(후지필름 와코 준야쿠사제)

[0453] (iv) 트라이페닐설포늄 트라이플루오로-1-뷰테인설포네이트(시그마-알드리치사)

[0454] 표 11에 나타내는 종류의 용매 중에 수지 농도가 15wt%가 되도록 표 11에 나타내는 종류의 수지를 투입하고, 산 발생제 농도가 1wt%가 되도록 표 11에 나타내는 종류의 산 발생제를 투입하여, 각각 실시예 A1-1~A1-4 및 비교예 A1-1의 레지스트 보조막 조성물을 조제했다. 실온에서 24시간 교반 후의 상태를 육안으로 이하의 기준으로 평가했다.

[0455] 평가 S: 용해(육안으로 청징한 용액을 확인)

[0456] 평가 A: 거의 용해(육안으로 거의 청징한 용액을 확인)

[0457] 평가 C: 불용(육안으로 탁한 용액을 확인)

[0458] 표 12에 나타내는 용매 중에 수지 농도가 40wt%가 되도록 표 12에 나타내는 수지를 투입하고, 산 발생제 농도가 소정의 농도가 되도록 표 12에 나타내는 종류의 산 발생제를 투입하여, 각각 실시예 A2-1a~A2-5d 및 비교예 A2-1의 레지스트 보조막 조성물을 조제했다. 실온에서 1시간 교반 후의 상태를 육안으로 이하의 기준으로 평가했다.

[0459] 평가 S: 5wt% 용해(육안으로 청징한 용액을 확인)

[0460] 평가 A: 1wt% 용해(육안으로 청징한 용액을 확인)

[0461] 평가 C: 1wt% 불용(육안으로 탁한 용액을 확인)

[0462] 결과를 표 11 및 표 12에 나타낸다.

[0463] [표 11]

	용매	수지	수지	수지	수지
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		산 발생제	산 발생제	산 발생제	산 발생제
		(iv)	(iv)	(iv)	(iv)
실시예 A1-1	HBM/αMBM (1:1 중량비)	A	A	S	S
실시예 A1-2	HBM/αFBM (1:1 중량비)	S	S	S	S
실시예 A1-3	HBM/3HBM (1:1 중량비)	A	A	S	S
실시예 A1-4	HBM	A	A	S	S
실시예 A1-5	HBM/PGME (1:1 중량비)	A	A	S	S
비교예 A1-1	PGMEA	C	C	C	C

[0464]

[0465] [표 12-1]

	용매	수지	수지	수지
		(v)	(v)	(v)
		산 발생제	산 발생제	산 발생제
		(i)	(ii)	(iii)
실시예 A2-1a	HBM/αMBM (1:1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-1b	HBM/αMBM (9:1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-1c	HBM/αMBM (1:0.001 중량비)	S	S	S
실시예 A2-1d	HBM/αMBM (1:0.00005 중량비)	S	S	S
실시예 A2-2a	HBM/αFBM (1:1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-2b	HBM/αFBM (9:1 중량비)	S	S	S

[0466]

[0467] [표 12-2]

실시예 A2-2c	HBM／αFBM (1：0.001 중량비)	S	S	S
실시예 A2-2d	HBM／αFBM (1:0.00005 중량비)	S	S	S
실시예 A2-3a	HBM／3HBM (1：1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-3b	HBM／3HBM (9：1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-3c	HBM／3HBM (1：0.001 중량비)	S	S	S
실시예 A2-3d	HBM／3HBM (1:0.00005 중량비)	S	S	S
실시예 A2-4	HBM	S	S	A
실시예 A2-5a	HBM／PGME (1：1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-5b	HBM／PGME (9：1 중량비)	S	S	S
실시예 A2-5c	HBM／PGME (1：0.001 중량비)	S	S	S
실시예 A2-5d	HBM／PGME (1:0.00005 중량비)	S	S	S
비교예 A2-1	PGMEA	A	C	A

[0468]

[0469] 표 11로부터, 실시예 A1-1~A1-5에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 비교예 A1-1의 레지스트 보조막 조성물에 비해, 수지에 대한 용해성이 우수하여, 여러 가지 레지스트 보조막 조성물을 조제할 수 있는 것을 알 수 있다. 특히 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, αFBM을 포함하는 레지스트 보조막 조성물은, 어느 수지에 대해서도 높은 용해성을 나타내어 적합하게 사용된다.

[0470] 표 12로부터, 실시예 A2-1a~A2-5d에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 비교예 A2-1의 레지스트 보조막 조성물에 비해, 산 발생제에 대한 용해성이 우수하여, 어느 산 발생제를 이용하더라도 레지스트 보조막 조성물을 조제할 수 있는 것을 알 수 있다. 특히 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, αMBM, αFBM, 3HBM, 또는 PGME를 포함하는 레지스트 보조막 조성물은, 어느 산 발생제에 대해서도 높은 용해성을 나타내어 적합하게 사용된다.

[0471] [에틸렌성 불포화형 수지(0)를 포함하는 레지스트 보조막 조성물]

[0472] 에틸렌성 불포화형 수지(0)로서, 하이드록시스타이렌/t-뷰틸 아크릴레이트/스타이렌=3/1/1(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(마루젠 석유화학 주식회사제, Mw=12,000)를, 표 13에 나타내는 종류의 용매와 혼합하여, 표 13에 기재된 유효 성분(KrF용 수지) 농도로 한 레지스트 보조막 조성물을 각각 조제했다.

[0473] 그리고, 조제한 레지스트 보조막 조성물을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 1500rpm으로 스핀 코팅하여 도막을 형성하고, 당해 도막에 대해서 140℃에서 60초간의 프리베이크를 행하여, 레지스트 보조막을 형성했다. 그 레지스트 보조막 상의 임의로 선택한 5개소의 막 두께를 측정하고, 그 5개소의 막 두께의 평균치를 평균 막 두께로서 산출하여 막 두께를 평가했다. 또한, 막 두께의 최대치와 최소치의 막 두께차를 평균치로 나누어 막 균일성으로서 평가했다. 결과를 표 13에 나타낸다.

[0474] 막 두께:

[0475] 평가 A: 20μm 이상

[0476] 평가 B: 15μm 이상 20μm 미만

[0477] 평가 C: 15μm 미만

[0478] 막 균일성:

[0479] 평가 A: 15 미만

[0480] 평가 B: 15 이상 30 미만

[0481] 평가 C: 30 이상

[0482] [표 13]

		농도	막 두께	막 균일성
		wt%		
실시예 A3-1a	HBM/αMBM (1:1 중량비)	40	B	A
실시예 A3-1b	HBM/αMBM (1:1 중량비)	45	A	A
실시예 A3-1c	HBM/αMBM (1:0.001 중량비)	45	A	A
실시예 A3-2a	HBM/αFBM (1:1 중량비)	40	A	A
실시예 A3-2b	HBM/αFBM (1:2 중량비)	40	A	B
실시예 A3-2c	HBM/αFBM (1:0.001 중량비)	40	A	A
실시예 A3-3a	HBM/3HBM (1:1 중량비)	40	B	A
실시예 A3-3b	HBM/3HBM (9:1 중량비)	40	B	A
실시예 A3-3c	HBM/3HBM (1:0.001 중량비)	40	B	A
실시예 A3-4a	HBM	40	B	A
실시예 A3-4b	HBM	45	B	B
실시예 A3-5a	HBM/PGME (1:1 중량비)	40	B	A
실시예 A3-5b	HBM/PGME (9:1 중량비)	45	B	A
실시예 A3-5c	HBM/PGME (1:0.001 중량비)	45	B	A
비교예 A3-1a	PGMEA	40	C	-
비교예 A3-1b	PGMEA	45	C	-

[0483]

[0484] 표 13으로부터, 실시예 A3-1a~A3-5c에서 조제한 레지스트 보조막 조성물은, 비교예 A3-1a~A3-1b의 레지스트 보조막 조성물에 비해, 후막인 레지스트 보조막을 형성할 수 있는 것을 알 수 있다. 특히 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, αMBM, αFBM, 3HBM, 또는 PGME를 포함하는 레지스트 보조막 조성물은, 모두 막 균일성이 우수하여 적합하게 사용된다. 또한, αFBM을 포함하는 레지스트 보조막 조성물은, 수지 농도가 40wt%인 경우에 막 두께를 20μm 이상으로 할 수 있어 적합하게 사용된다. 더욱이 αMBM을 포함하는 레지스트 보조막 조성물은, 수지 농도를 45wt%로 하고, 막 두께를 20μm 이상으로 할 수 있어 적합하게 사용된다.

[0485] <레지스트 보조막 조성물의 면내 균일성 평가>

[0486] 상기 KrF용 수지(하이드록시스타이렌/t-뷰틸 아크릴레이트/스타이렌=3/1/1(몰비)의 구성 단위를 갖는 공중합체(마루젠 석유화학 주식회사제, Mw=12,000))를, 표 14에 나타내는 종류의 용매와 혼합하여, 표 14에 기재된 유효 성분(KrF용 수지) 농도로 한 레지스트 보조막 조성물을 각각 조제했다.

[0487] 그리고, 조제한 레지스트 보조막 조성물을 이용하여, 실리콘 웨이퍼 상에, 메인 스핀 1200rpm으로 도막을 형성하고, 당해 도막에 대해서 110℃에서 90초간의 프리베이크를 행하여, 평균 막 두께 7.2μm의 레지스트 보조막을

형성했다. 그 레지스트 보조막 상의 직경 방향으로 3㎜ 간격으로 50점의 막 두께를 측정했다. 막 두께의 표준 편차의 3배를 평균 막 두께로 나누어, 막 두께 불균일 3σ를 산출하여 면내 균일성을 평가했다. 결과를 표 14에 나타낸다.

[0488] 면내 균일성:

[0489] 평가 A: 3σ≤0.02 미만

[0490] 평가 B: 0.02 이상 0.04 미만

[0491] 평가 C: 0.04 이상

[0492] [표 14]

		농도	면내 균일성
		wt%	
실시예 A4-1a	HBM／PGME (3:7 중량비)	30.9	A
실시예 A4-1b	HBM／PGME (7:3 중량비)	30.1	A
실시예 A4-2a	HBM	29.4	B
비교예 A4-1a	PGME	31.8	C

[0493]

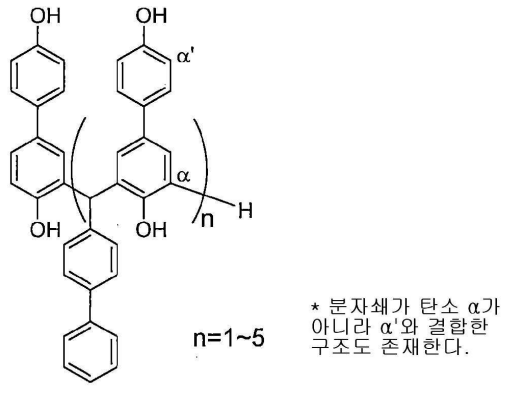
[0494] [레지스트 패턴 평가]

[0495] (레지스트 보조막 조성물의 조제)

[0496] 표 15에 나타내는 조성이 되도록, 레지스트 보조막 조성물을 조제했다. 중합체, 산 발생제, 가교제 및 유기 용매에 대해서는 이하의 것을 이용했다.

[0497] 중합체: 식(R1-1)의 수지는 다음과 같이 조제했다. 즉, 4,4-바이페놀 30g과, 4-바이페닐알데하이드 15g과, 아세트산 뷰틸 100mL를 투입하고, p-톨루엔설폰산 3.9g을 가하여, 반응액을 조제했다. 이 반응액을 90℃에서 3시간 교반하여 반응을 행했다. 다음으로, 반응액을 농축하고, 반응 용액을 400mL의 n-헵테인 중에 적하했다. 이와 같이 해서 얻어지는 생성 수지를 응고 정제시키고, 생성된 백색 분말을 여과하고, 감압하 40℃에서 하룻밤 건조시켜 하기 식(R1-1)로 표시되는 수지를 얻었다.

[0498] [화학식 19]



[0499]

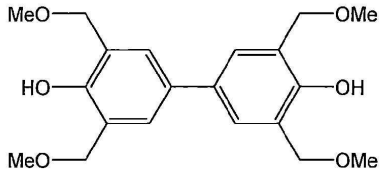
[0500] (R1-1)

[0501] 산 발생제: 미도리 가가쿠사제 다이터셔리뷰틸 다이페닐아이오도늄 노나플루오로메테인설포네이트(DTDPI)

[0502] 가교제: 산와 케미컬사제 니카락 MX270(니카락)

[0503] 혼슈 화학공업사제 TMOM-BP(하기 식으로 표시되는 화합물)

[0504] [화학식 20]



[0505]

[0506] 유기 용매: 2-하이드록시아이소뷰티르산 메틸(HBM)

[0507] α-메톡시아이소뷰티르산 메틸(αMBM)

[0508] α-폼일옥시아이소뷰티르산 메틸(αFBM)

[0509] 3-하이드록시아이소뷰티르산 메틸(3HBM)

[0510] 2-하이드록시아이소뷰티르산 아이소프로필(iPHIB)

[0511] 1-메톡시-2-프로판올(PGME)

[0512] [표 15-1]

	중합체 (질량부)	유기 용매(B1) (질량부)	유기 용매 (B2) (질량부)	산 발생제 (질량부)	가교제 (질량부)
실시예 A5-1	R1-1 (10)	HBM (45)	αMBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-2	R1-1 (10)	HBM (45)	αFBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-3	R1-1 (10)	HBM (45)	3HBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-4	R1-1 (10)	HBM (90)	-	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-5	R1-1 (10)	iPHIB (90)	-	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-6	R1-1 (10)	iPHIB (45)	3HBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-7	R1-1 (10)	HBM (45)	αABM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-8	R1-1 (10)	HBM (89)	αMBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-9	R1-1 (10)	HBM (89.995)	αMBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-10	R1-1 (10)	HBM (89)	αFBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-11	R1-1 (10)	HBM (89.995)	αFBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-12	R1-1 (10)	HBM (89)	3HBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-13	R1-1 (10)	HBM (89.995)	3HBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-14	R1-1 (10)	HBM (45)	PGME (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[0513]

[0514] [표 15-2]

실시예 A5-15	R1-1 (10)	HBM (89)	PGME (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
실시예 A5-16	R1-1 (10)	HBM (89.995)	PGME (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[0515]

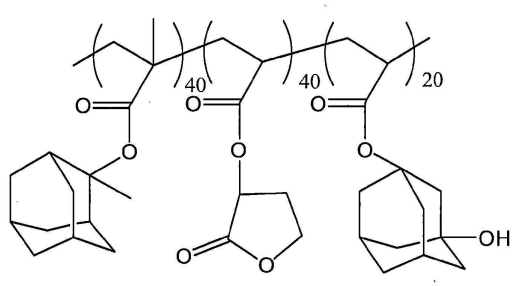
[0516] 다음으로, 실시예 A5-1~A5-16에서 조제한 레지스트 보조막 조성물을 막 두께 300nm의 SiO_2 기판 상에 도포하고, 240℃에서 60초간, 추가로 400℃에서 120초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 85nm의 레지스트 하층막을 형성했다. 이 레지스트 하층막 상에, ArF용 레지스트 용액을 도포하고, 130℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 140nm의 포토레지스트층을 형성했다.

[0517] 한편, ArF용 레지스트 용액으로서는, 하기 식(1d)의 수지: 5질량부, 트라이페닐설포늄 노나플루오로메테인설포

네이트: 1질량부, 트라이뷰틸아민: 2질량부, 및 PGMEA: 92질량부를 배합하여 조제한 것을 이용했다.

[0518] 하기 식(1d)의 수지는, 다음과 같이 조제했다. 즉, 2-메틸-2-메타크릴로일옥시아다만테인 4.15g, 메타크릴로일옥시-γ-뷰티로락톤 3.00g, 3-하이드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 2.08g, 아조비스아이소뷰티로나이트릴 0.38g을, 테트라하이드로퓨란 80mL에 용해시켜 반응 용액으로 했다. 이 반응 용액을, 질소 분위기하, 반응 온도를 63℃로 유지하여, 22시간 중합시킨 후, 반응 용액을 400mL의 n-헥세인 중에 적하했다. 이와 같이 해서 얻어지는 생성 수지를 응고 정제시키고, 생성된 백색 분말을 여과하고, 감압하 40℃에서 하룻밤 건조시켜 하기 식(1d)로 표시되는 수지를 얻었다.

[0519] [화학식 21]



(1d)

[0520]

[0521] (식(1d) 중, 40, 40, 20은, 각 구성 단위의 비율을 나타내는 것이고, 블록 공중합체를 나타내는 것은 아니다.)

[0522] 이어서, 전자선 묘화 장치(엘리오닉스사제; ELS-7500, 50keV)를 이용하여, 상기 포토레지스트층을 노광하고, 115℃에서 90초간 베이크(PEB)하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액으로 60초간 현상하는 것에 의해, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0523] [비교예 A4]

[0524] 레지스트 하층막의 형성을 행하지 않는 것 이외에는, 실시예 A5-1과 마찬가지로 해서 포토레지스트층을 SiO_2 기판 상에 직접 형성하여, 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0525] [평가]

[0526] 실시예 A5-1~A5-16 및 비교예 A5의 각각에 대하여, 얻어진 40nmL/S(1:1) 및 80nmL/S(1:1)의 레지스트 패턴의 형상을 (주)히타치 제작소제 전자 현미경 「S-4800」을 이용하여 관찰했다. 현상 후의 레지스트 패턴의 형상에 대해서는, 패턴 무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 것을 「양호」로 하고, 그렇지 않은 것을 「불량」으로 해서 평가했다. 또한, 당해 관찰의 결과, 패턴 무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 최소의 선폭을 해상성으로서 평가의 지표로 했다. 또, 양호한 패턴 형상을 묘화 가능한 최소의 전자선 에너지량을 감도로서, 평가의 지표로 했다. 그 결과를 표 16에 나타낸다.

[0527] [표 16]

	레지스트 보조막 조성물	해상성 (nmL/S)	감도 ($\mu C/cm^2$)	레지스트 패턴 형상
실시예 A5-1	있음	40	10	양호
실시예 A5-2	있음	40	10	양호
실시예 A5-3	있음	40	10	양호
실시예 A5-4	있음	40	10	양호
실시예 A5-5	있음	40	10	양호
실시예 A5-6	있음	40	10	양호
실시예 A5-7	있음	40	10	양호
실시예 A5-8	있음	40	10	양호
실시예 A5-9	있음	40	10	양호
실시예 A5-10	있음	40	10	양호
실시예 A5-11	있음	40	10	양호
실시예 A5-12	있음	40	10	양호
실시예 A5-13	있음	40	10	양호
실시예 A5-14	있음	40	10	양호
실시예 A5-15	있음	40	10	양호
실시예 A5-16	있음	40	10	양호
비교예 A5	없음	81	25	불량

[0528]

[0529] 표 16으로부터 분명한 바와 같이, 실시예 A5-1~A5-16에 있어서의 레지스트 패턴은, 비교예 A5에 비교해서, 해상성 및 감도 모두 유의하게 우수한 것이 확인되었다. 이러한 결과는, 레지스트 보조막 조성물이 레지스트 패턴의 밀착성을 높이고 있는 영향에 의한 것이라고 생각된다. 또한, 실시예 A5-1~A5-16은, 현상 후의 레지스트 패턴 형상도 패턴 무너짐이 없고, 직사각형성이 양호한 것이 확인되었다. 또, 현상 후의 레지스트 패턴 형상의 상위로부터, 실시예 A5-1~A5-16에 있어서의 레지스트 보조막 조성물은, 레지스트 재료와의 밀착성이 좋은 것이 나타났다.

[0530] 이와 같이 본 실시형태의 요건을 만족시키는 레지스트 보조막 조성물을 이용한 경우는, 당해 요건을 만족시키지 않는 비교예 A5에 비해, 양호한 레지스트 패턴 형상을 부여할 수 있다. 상기한 본 실시형태의 요건을 만족시키는 한, 실시예에 기재한 레지스트 보조막 조성물 이외에 대해서도 마찬가지의 효과를 나타낸다.

[0531] [실시예 A6-1~A6-16]

[0532] 실시예 A5-1~A5-16에서 조제한 레지스트 보조막 조성물을 막 두께 300nm의 SiO_2 기판 상에 도포하고, 240℃에서 60초간, 추가로 400℃에서 120초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 90nm의 레지스트 하층막을 형성했다. 이 레지스트 하층막 상에, 규소 함유 중간층 재료를 도포하고, 200℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 35nm의 레지스트 중간층막을 형성했다. 추가로, 이 레지스트 중간층막 상에, 상기 ArF용 레지스트 용액을 도포하고, 130℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해, 막 두께 150nm의 포토레지스트층을 형성했다. 한편, 규소 함유 중간층 재료로서는, 일본 특허공개 2007-226170호 공보 <합성예 1>에 기재된 규소 원자 함유 폴리머(폴리머 1)를 이용했다.

[0533] 이어서, 전자선 묘화 장치(엘리오닉스사제; ELS-7500, 50keV)를 이용하여, 상기 포토레지스트층을 마스크 노광하고, 115℃에서 90초간 베이크(PEB)하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액으로 60초간 현상하는 것에 의해, 45nmL/S(1:1)의 포지티브형의 레지스트 패턴을 얻었다.

[0534] 그 후, 삼코 인터내셔널사제 「RIE-10NR」을 이용하여, 얻어진 레지스트 패턴을 마스크로 해서 규소 함유 레지스트 중간층막의 드라이 에칭 가공을 행했다. 계속해서, 얻어진 규소 함유 레지스트 중간층막 패턴을 마스크로 한 레지스트 하층막의 드라이 에칭 가공과, 얻어진 레지스트 하층막 패턴을 마스크로 한 SiO_2막의 드라이 에칭 가공을 순차적으로 행했다.

[0535] 각각의 에칭 조건은, 하기에 나타내는 바와 같다.

[0536] 레지스트 패턴의 레지스트 중간층막에 대한 에칭 조건

[0537] 출력: 50W

[0538] 압력: 20Pa

[0539] 시간: 1min

[0540] 에칭 가스

[0541] Ar 가스 유량:CF_4 가스 유량:O_2 가스 유량=50:8:2(sccm)

[0542] 레지스트 중간층막 패턴의 레지스트 하층막에 대한 에칭 조건

[0543] 출력: 50W

[0544] 압력: 20Pa

[0545] 시간: 2min

[0546] 에칭 가스

[0547] Ar 가스 유량:CF_4 가스 유량:O_2 가스 유량=50:5:5(sccm)

[0548] 레지스트 하층막 패턴의 SiO_2막에 대한 에칭 조건

[0549] 출력: 50W

[0550] 압력: 20Pa

[0551] 시간: 2min

[0552] 에칭 가스

[0553] Ar 가스 유량:C_5F_{12} 가스 유량:C_2F_6 가스 유량:O_2 가스 유량

[0554] =50:4:3:1(sccm)

[0555] <패턴 형상의 평가>

[0556] 상기한 바와 같이 해서 얻어진 실시예 A6-1～A6-11, A6-14～A6-16의 패턴 단면(에칭 후의 SiO_2막의 형상)을, (주)히타치 제작소제 전자 현미경 「S-4800」을 이용하여 관찰한 바, 본 실시형태의 레지스트 보조막 조성물을 이용한 실시예는, 다층 레지스트 가공에 있어서의 에칭 후의 SiO_2막의 형상은 직사각형이며, 결함도 확인되지 않아 양호한 것이 확인되었다.

[0557] [단차 기판 매립성의 평가]

[0558] 단차 기판에 대한 매립성의 평가는, 이하의 수순으로 행했다.

[0559] 실시예 A5-1～A5-6, A5-14에서 조제한 레지스트 보조막 조성물 및 후술하는 레지스트 보조막 조성물 A7을 막 두께 150nm의 60nm 라인 앤드 스페이스의 SiO_2 기판 상에 도포하고, 400℃에서 60초간 베이크하는 것에 의해 막 두께 100nm의 레지스트 하층막을 형성했다. 얻어진 레지스트 하층막의 단면을 잘라내고, 전자선 현미경으로 관찰하여, 단차 기판에 대한 매립성을 평가했다. 결과를 표 16에 나타낸다.

[0560] <평가 기준>

[0561] A: 60nm 라인 앤드 스페이스의 SiO_2 기판의 요철 부분에 결함이 없고, 레지스트 하층막이 매립되어 있다.

[0562] C: 60nm 라인 앤드 스페이스의 SiO_2 기판의 요철 부분에 결함이 있고, 레지스트 하층막이 매립되어 있지 않다.

[0563] [평탄성의 평가]

[0564] 폭 100nm, 피치 150nm, 깊이 150nm의 트렌치(어스펙트비: 1.5) 및 폭 5μm, 깊이 150nm의 트렌치(오픈 스페이스)가 혼재하는 SiO_2 단차 기판 상에, 상기에서 얻어진 레지스트 보조막 조성물을 각각 도포했다. 그 후, 대기 분위기하에서, 400℃에서 120초간 소성하여, 막 두께 100nm의 레지스트 하층막을 형성했다. 이 레지스트 하층막의 형상을 주사형 전자 현미경(히타치 하이테크놀로지스사의 「S-4800」)으로 관찰하여, 트렌치 또는 스페이스

상에 있어서의 레지스트 하층막의 막 두께의 최대치와 최소치의 차(ΔFT)를 측정했다. 결과를 표 17에 나타낸다.

[0565] <평가 기준>

[0566] S: ΔFT<10nm(평탄성 최량)

[0567] A: 10nm≤ΔFT<20nm(평탄성 양호)

[0568] B: 20nm≤ΔFT<40nm(평탄성 약간 양호)

[0569] C: 40nm≤ΔFT(평탄성 불량)

[0570] [표 17]

[0571]

	레지스트 보조막 조성물	단차 매립성	평탄성
실시예 A7-1	실시예 A5-1의 것	A	A
실시예 A7-2	실시예 A5-2의 것	A	A
실시예 A7-3	실시예 A5-3의 것	A	S
실시예 A7-4	실시예 A5-4의 것	A	A
실시예 A7-5	실시예 A5-5의 것	A	S
실시예 A7-6	실시예 A5-6의 것	A	S
실시예 A7-7	실시예 A5-14의 것	A	A
비교예 A7	레지스트 보조막 조성물 A7	C	C

[0572] (레지스트 보조막 조성물 A7의 조제)

[0573] 용매를, HBM에서 1-메톡시-2-프로판올(PGME)로 변경하고, 그 밖에는 실시예 A5-4와 마찬가지로 해서, 레지스트 보조막 조성물 A7을 조제했다.

[0574] <단차 매립성 및 평탄성의 평가>

[0575] 상기한 바와 같이 해서 얻어진 실시예 A7-1~A7-7의 단차 매립성 및 평탄성은 양호한 것이 확인되었다. 특히 용매(B)가, 상기 용매(B2)로서, 3HBM을 포함하는 레지스트 보조막 조성물 또는 상기 용매(B1)로서, iPHIB를 포함하는 레지스트 보조막 조성물은, 단차 매립성 및 평탄성이 우수하여 적합하게 사용된다.

[0576] 상기한 본 실시형태의 요건을 만족시키는 한, 실시예에 기재한 레지스트 보조막 조성물 이외에 대해서도 마찬가지의 효과를 나타낸다.