



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0104736  
(43) 공개일자 2018년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*G03F 7/40* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)  
*G03F 7/075* (2006.01)

(52) CPC특허분류  
*G03F 7/405* (2013.01)  
*G03F 7/0048* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7024835

(22) 출원일자(국제) 2017년01월25일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년08월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/000083

(87) 국제공개번호 WO 2017/133830  
국제공개일자 2017년08월10일

(30) 우선권주장  
JP-P-2016-020151 2016년02월04일 일본(JP)

(71) 출원인  
에이제트 일렉트로닉 머티어리얼스 (룩셈부르크)  
에스.에이.알.엘.  
룩셈부르크 엘-1648 플레이스 기욤 II 46

(72) 발명자  
왕 샤오웨이  
일본 438-0086 시즈오카 이와타시 미쓰케 149-15  
나가하라 타쓰로  
일본 437-1412 시즈오카 카케가와시 치하마 3330  
내  
마크 퍼포먼스 머티어리얼스 매뉴팩처링 지.케이.

(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 표면 처리 조성물 및 이를 사용하는 레지스트 패턴의 표면 처리 방법

### (57) 요 약

[과제] 우수한 코팅성을 가지며, 레지스트 패턴의 내열성을 향상시킬 수 있으며 또한 레지스트 패턴을 용매에서 덜 용해성이 되게 할 수 있는 표면 처리 조성물; 상기 조성물을 사용하는 레지스트 패턴의 표면 처리 방법; 및 상기 조성물을 사용하는 레지스트 패턴 형성 방법의 제공.

[해결 수단] 본 발명은, 용매, 및 상기 용매에 가용성인 폴리실록산 화합물을 포함하는 표면 처리 조성물을 제공한다. 상기 폴리실록산의 구성 원자인 규소 원자가 질소 치환된 탄화수소 그룹에 연결되고, 상기 규소 원자는 상기 탄화수소 그룹 중의 탄소 원자에 직접 결합한다. 본 발명은, 상기 조성물을 사용하는 레지스트 패턴의 표면 처리 방법 및 상기 조성물을 사용하는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류  
**G03F 7/0757** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

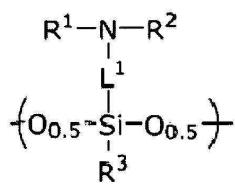
#### 청구항 1

용매, 및 상기 용매에 가용성인 폴리실록산 화합물을 포함하는 레지스트 패턴 표면 처리 조성물로서, 여기서, 상기 폴리실록산의 구성 원자인 규소 원자가 질소 치환된 탄화수소 그룹에 연결되고, 상기 규소 원자는 상기 탄화수소 그룹 중의 탄소 원자에 직접 결합하는, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리실록산 화합물이 화학식 I 또는 화학식 II로 나타내는 반복 단위를 포함하는, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

##### [화학식 I]



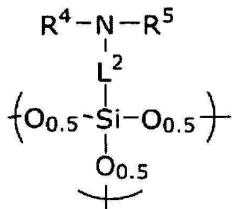
상기 화학식 I에서,

$L^1$ 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 그룹이고,

각각의  $R^1$  및  $R^2$ 는 독립적으로, 수소 원자, 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 또는 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹이고,

$R^3$ 은 수소 원자, 하이드록실 그룹, 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹, 또는 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시 그룹이다.

##### [화학식 II]



상기 화학식 II에서,

$L^2$ 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 그룹이고,

각각의  $R^4$  및  $R^5$ 는 독립적으로, 수소 원자, 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 또는 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹이다.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기  $R^1$  및  $R^2$ 가 둘 다 수소 원자이거나, 상기  $R^4$  및  $R^5$ 가 둘 다 수소 원자인, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기  $L^1$  또는  $L^2$ 가 트리메틸렌, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필,

또는 페닐렌으로부터 선택되는, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리실록산 화합물이, 화학식 II로 나타내는 반복 단위를 포함하며, Si 원자들은 6면체의 꼭지점들에 배치되고 이들 중 각각의 인접한 2개의 Si 원자들은 산소 원자를 통해서로 연결되는  $Si_8O_{12}$  구조를 갖는, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기  $R^3$ 이 하이드록실 그룹인, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매가 물인, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리실록산 화합물의 중량 평균 분자량이 200 내지 100000인, 레지스트 패턴 표면 처리 조성물.

### 청구항 9

현상된 레지스트 패턴의 표면을 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 현상된 레지스트 패턴의 표면 처리 방법.

### 청구항 10

기판을 레지스트 조성물로 코팅하여, 레지스트 조성물 층을 형성하는 단계;

상기 레지스트 조성물 층을 노광시키는 단계;

상기 노광된 레지스트 조성물 층을 현상제로 현상하여, 레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 레지스트 패턴의 표면을 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 조성물과 접촉시켜, 피복층(covering layer)을 형성하는 단계; 및

과량의 상기 조성물을 세척 처리에 의해 제거하는 단계를 포함하는, 패턴 형성 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 피복층을 그 위에 형성하기 전에, 상기 레지스트 패턴을 건조시키는, 패턴 형성 방법.

### 청구항 12

제10항에 있어서, 상기 레지스트 패턴을 상기 현상제로 형성한 후, 상기 레지스트 패턴을 건조시키지 않고 상기 피복층을 형성시키는, 패턴 형성 방법.

### 청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 피복층을 형성한 후 상기 세척 처리가 실시되기 전에 가열 처리 실시 단계를 추가로 포함하는, 패턴 형성 방법.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 가열 처리 단계가 40 내지 200°C의 가열 온도에서 실시되는, 패턴 형성 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면 처리 조성물 및 이를 사용하는 레지스트 패턴의 표면 처리 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] LSI와 같은 반도체 집적 회로의 제조, FPD의 스크린의 제조, 및 컬러 필터, 열 헤드(thermal head) 등을 위한 회로 기판의 제조를 포함하는 다양한 분야에서, 미세 디바이스의 제조 또는 미세 가공을 위하여 포토리소그래피 기술이 지금까지 사용되고 있다. 구체적으로는, 레지스트 패턴을 생성하기 위해 에칭 마스크 등의 포토리소그래피 기술이 일반적으로 사용된다.

[0003] 최근, 레지스트 패턴의 에칭 내성(etching resistance)을 향상시킬 것이 요구되고 있다. 또한, 더블 패터닝 가공에서, 제1 레지스트 패턴에 대해, 제2 레지스트 패턴을 형성하기 위한 레지스트 조성물에 함유되는 유기 용매에 대해 덜 가용성일 것이 요구된다.

[0004] 상기 요구 사항을 만족시키기 위해, 형성된 레지스트 패턴을 화학적으로 또는 물리적으로 처리하여 이의 표면을 개질하는 방법(프리징 처리)이 제안된다. 실제로, 프리징 처리하기 위한 다양한 방법이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 및 특허문헌 2는 규소 함유 중합체를 사용하는 프리징 처리 방법을 개시한다. 그러나, 중합체 구조 등의 세부 정보가 공개되어 있지 않고, 이에 따라 어떤 종류의 규소 함유 중합체가 효과적으로 작용할 수 있는지가 불명확하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 미국 특허출원 공보 제2006/0281030호

(특허문헌 0002) 미국 특허출원 공보 제2007/0048675호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 레지스트 패턴의 내열성을 향상시킬 수 있고, 레지스트 패턴을 용매에 덜 가용성이 되게 하고, 우수한 코팅성을 가지는 표면 처리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 상기 조성물을 사용하는 레지스트 패턴의 표면 처리 방법 및 상기 조성물을 사용하는 레지스트 패턴 형성 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 표면 처리 조성물은 용매, 및 상기 용매에 가용성인 폴리실록산 화합물을 포함하며, 여기서, 상기 폴리실록산 화합물의 구성 원자인 규소 원자가 질소 치환된 탄화수소 그룹에 연결되고, 상기 규소 원자는 상기 탄화수소 그룹 중의 탄소 원자에 직접 결합한다.

[0008] 또한, 본 발명에 따른 표면 처리 방법은 현상된 레지스트 패턴의 표면을 상술의 조성물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0009] 또한, 본 발명에 따른 레지스트 패턴 형성 방법은,

[0010] 기판을 레지스트 조성물로 코팅하여, 레지스트 조성물 층을 형성하는 단계;

[0011] 상기 레지스트 조성물 층을 노광시키는 단계;

[0012] 상기 노광된 레지스트 조성물 층을 현상제로 현상하여, 레지스트 패턴을 형성하는 단계;

[0013] 상기 레지스트 패턴의 표면을 상기 조성물과 접촉시켜, 피복층(covering layer)을 형성하는 단계; 및

[0014] 과량의 상기 조성물을 세척 처리에 의해 제거하는 단계를 포함한다.

## 발명의 효과

[0015] 본 발명은, 레지스트 패턴의 내열성을 향상시키는 동시에 용매에 대한 이의 용해성을 낮출 수 있다. 특히, 본

발명은, 표면 처리 조성물로서, 우수한 코팅성을 가지며, 이를 사용함으로써 내열성 및 내용매성이 우수한 레지스트 패턴을 쉬운 방법에 따라 형성할 수 있는 표면 처리 조성물을 제공한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### [0016] 표면 처리 조성물

본 발명의 표면 처리 조성물(이하, 종종 간단히 "조성물"로 나타낸다)은 용매, 및 상기 용매에 가용성인 폴리실록산 화합물을 포함한다. 상기 조성물의 각 성분들을 하기에 설명한다.

#### [0018] (A) 폴리실록산 화합물

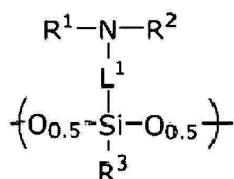
본 발명에서 사용되는 폴리실록산 화합물은, 상기 폴리실록산 화합물에 함유된 규소 원자가 질소 함유 치환체를 갖는 탄화수소 그룹에 연결되고, 상기 규소 원자는 상기 탄화수소 그룹 중의 탄소 원자에 직접 결합함을 특징으로 한다.

폴리실록산은 Si-O-Si 결합을 포함하는 중합체이며, 본 발명의 폴리실록산 화합물은 상기 개시한 특정 유기 치환체를 갖는 유기 폴리실록산이다. 상기 폴리실록산 화합물은 일반적으로 실라놀 그룹 또는 알콕시실릴 그룹, 및 질소 치환된 탄화수소 그룹을 갖는다. 본원 명세서에서, "실라놀 그룹 또는 알콕시실릴 그룹"은 실록산 골격을 구성하는 규소 원자에 직접 결합하는 하이드록실 또는 알콕시 그룹을 의미한다.

본 발명에서 사용되는 폴리실록산의 주체 구조는 특별히 제한되지 않으며, 따라서 목적에 따라 임의의 것을 자유롭게 선택할 수 있다. 규소 원자에 연결되어 있는 산소 원자의 수에 따라, 폴리실록산의 골격 구조는 일반적으로 3가지 유형으로 분류할 수 있으며, 이는, 실리콘 골격(2개의 산소 원자가 규소 원자에 연결됨) 실세스퀴옥산 골격(3개의 산소 원자가 규소 원자에 연결됨), 및 실리카 골격(4개의 산소 원자가 규소 원자에 연결됨)이다. 본 발명에서는, 실리콘 골격 또는 실세스퀴옥산 골격이 바람직하다. 상기 폴리실록산 화합물은 이러한 골격 구조들 중 둘 이상의 조합을 포함할 수 있으며, 상이한 2가지 이상의 구조를 갖는 폴리실록산 분자들이 혼합물로 사용될 수 있다.

본 발명의 폴리실록산 화합물은 바람직하게는 화학식 I 또는 화학식 II로 나타내는 반복 단위를 포함한다.

#### [0023] [화학식 I]



#### [0024]

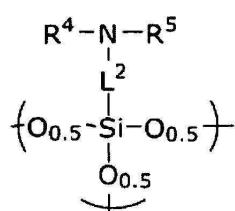
상기 화학식 I에서,

$\text{L}^1$ 은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 그룹이고,

각각의  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 독립적으로, 수소 원자, 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 또는 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹이고,

$\text{R}^3$ 은 수소 원자, 하이드록실 그룹, 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹, 또는 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알콕시 그룹이다.

#### [0029] [화학식 II]



#### [0030]

- [0031] 상기 화학식 II에서,
- [0032]  $L^2$ 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌 그룹 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌 그룹이고,
- [0033] 각각의  $R^4$  및  $R^5$ 는 독립적으로, 수소 원자, 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 1 내지 12의 알킬 그룹, 또는 질소 함유 치환체를 가질 수 있는 탄소수 6 내지 12의 아릴 그룹이다.
- [0034] 본 발명에서, 용어 "질소 함유 치환체"는 구조 중에 질소 원자를 함유하는 치환체 그룹을 의미한다. 이의 예는, 아미노 그룹, 아미드 그룹, 니트로 그룹, 이미드 결합 함유 그룹, 아미드 결합 함유 그룹을 포함한다. 상기 질소 함유 치환체는 화학식 I의  $-L^1-NR^1R^2$ 와 같은 구조를 가질 수 있다. 상기 중에서, 아미노 그룹, 모노 알킬 치환된 아미노 그룹 및 디알킬 치환된 아미노 그룹이 본 발명에서 바람직하다.
- [0035] 화학식 I의  $L^1$ 의 예는, 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 페닐렌, 나프탈렌디일 및 안트라센디일을 포함한다.  $L^1$ 로서 트리메틸렌을 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 그 이유는 이의 원료 단량체가 쉽게 입수가능하고, 저장시 매우 안정적이기 때문이다.
- [0036] 화학식 I의  $R^1$ 과  $R^2$ 의 예는, 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, t-부틸, 페닐, 아미노에틸, 1,3-디메틸-부틸리덴 및 비닐벤질을 포함한다.  $R^1$  및  $R^2$  둘 다가 수소 원자인 화합물이 특히 바람직한데, 그 이유는 이의 원료 단량체가 쉽게 입수가능하고, 임의의 복잡한 절차를 필요로 하지 않고 제조할 수 있기 때문이다.
- [0037] 화학식 I의  $R^3$ 의 예는 수소, 하이드록실, 메틸, 에틸, 프로필, 페닐 및 아미노알킬이다.  $R^3$ 으로서 하이드록실 그룹을 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 그 이유는 이의 원료 단량체가 알록시 그룹들의 가수분해로 형성되기 때문이다.
- [0038] 화학식 I로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리실록산 화합물의 예는 다음을 포함한다: N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필실록산, 3-아미노프로필실록산, N-(1,3-디메틸-부티리텐프로필실록산, N-페닐-3-아미노프로필실록산 및 3-우레이도프로필메틸실록산. 이들 중에서, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필실록산 및 3-아미노프로필실록산이 바람직한데, 이들이 쉽게 입수가능하기 때문이다.
- [0039] 화학식 II의  $L^2$ 의 예는, 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 사이클로헥실렌, 및 페닐렌을 포함한다.  $L^2$ 로서 트리메틸렌을 갖는 화합물이 특히 바람직한데, 이의 원료 단량체가 쉽게 입수가능하며, 저장시 매우 안정적이기 때문이다.
- [0040] 화학식 II의  $R^4$  및  $R^5$ 의 예는 수소, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, t-부틸, 페닐, 아미노에틸, 1,3-디메틸-부틸리덴 및 비닐벤질을 포함한다.  $R^4$  및  $R^5$  둘 다가 수소 원자인 화합물이 특히 바람직한데, 이의 원료 단량체가 쉽게 입수가능하며, 임의의 복잡한 절차를 필요로 하지 않고 제조할 수 있기 때문이다.
- [0041] 화학식 II로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리실록산 화합물의 예는 다음을 포함한다: N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필실세스퀴옥산, N-(1,3-디메틸-부티리텐프로필실세스퀴옥산, N-페닐-3-아미노프로필실세스퀴옥산 및 아미노프로필실세스퀴옥산. 이들 중에서 아미노프로필실세스퀴옥산이 특히 바람직한데, 이의 원료 단량체가 쉽게 입수가능하기 때문이다.
- [0042] 화학식 II로 나타내는 반복 단위를 포함하는 폴리실록산 화합물은 바람직하게는, Si 원자들은 6면체의 꼭지점들에 배치되고 이들 중 각각의 인접한 2개의 Si 원자들은 산소 원자를 통해 서로 연결되는  $Si_8O_{12}$  구조를 갖는다. 그러나, 상기 6면체 구조가 부분 개열되어 화학식 II의 반복 단위가 화학식 I의 반복 단위와 결합된 구조는 갖는 폴리실록산 화합물을 형성하더라도, 상기 형성된 화합물은 본 발명에 따라 사용될 수 있다.
- [0043] 본 발명의 폴리실록산 화합물은, 통상적으로 200 내지 100000, 바람직하게는 300 내지 10000이며, 보다 바람직하게는 300 내지 5000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 여기서, "중량 평균 분자량"은 젤 투과 크로마토그래피에 따른 폴리스티렌 환산에 의한 중량 평균 분자량이다.
- [0044] (B) 용매
- [0045] 본 발명에 따른 조성물은 용매를 함유한다. 본 발명의 조성물은 일반적으로 레지스트 패턴 상에 직접 도포되며, 따라서 바람직하게는 레지스트 층에 영향을 미치지 않는다. 특히, 상기 조성물은 패턴 형상을 손상

시키지 않는다. 따라서, 레지스트 층에 영향이 적은 다량의 물을 포함하는 수성 용매로 조정되는 것이 바람직하다. 일반적으로는, 물이 용매로서 사용된다. 수성 용매가 사용되는 경우, 물은 바람직하게는 정제, 예를 들어 증류, 이온 교환 처리, 여과 처리 또는 다양한 흡착 처리로 사전처리되어, 유기 불순물, 금속 이온 등이 제거된다.

[0046] 상기 조성물의 폴리실록산 화합물의 양은 목적에 따라 제어되지만, 일반적으로는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 30wt%, 바람직하게는 1 내지 10wt%이다. 상기 조성물이 폴리실록산 화합물을 과도하게 함유하는 경우, 극자외선의 흡수가 커질 수 있는 것에 주의해야 한다.

[0047] 상기 조성물에서의 성분들의 용해도를 개선하기 위해, 상기 수성 용매는 이의 총 중량을 기준으로 하여, 30wt% 이하의 소량으로 유기 용매를 함유할 수 있다. 혼합된 용매에서 사용가능한 유기 용매의 예는 다음을 포함한다: (a) 탄화수소, 예를 들어 n-헥산, n-옥탄, 및 사이클로헥산; (b) 알코올, 예를 들어 메틸 알코올, 에틸 알코올, 및 이소프로필 알코올; (c) 케톤, 예를 들면 아세톤 및 메틸 에틸 케톤; (d) 에스테르, 예를 들어 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 에틸 락테이트; (e) 에테르, 예를 들어 디에틸 에테르 및 디부틸 에테르; 및 (f) 기타 극성 용매, 예를 들어, 디메틸포름아미드, 디메틸 셀록사이드, 메틸 셀로솔브, 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 셀로솔브 아세테이트, 알킬셀로솔브 아세테이트, 부틸 카르비톨, 카르비톨 아세테이트. 이들 중 임의의 것을 목적에 따라 사용할 수 있다. 이들 중 탄소수 1 내지 20의 알코올, 예를 들어 메틸 알코올, 에틸 알코올 및 이소프로필 알코올이 바람직한데, 이들이 레지스트에 대해 영향이 적기 때문이다.

[0048] 본 발명의 조성물은 상기 (A) 및 (B)를 필수로 포함하지만, 임의의 첨가제를 조합하여 추가로 포함할 수 있다. 이러한 추가의 성분들은 하기에 개시될 것이다. (A) 또는 (B) 이외의 성분들의 총량은 상기 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이다.

[0049] 임의의 첨가제의 예는 계면활성제, 산, 및 염기를 포함한다. 이들은 이들의 종류 및 양이 본 발명의 효과를 해치지 않는 한에서 적절하게 선택되어 사용되어야 한다.

[0050] 계면활성제는, 조성물의 균질성 유지 및 이의 코팅성 향상을 목적으로 하여 사용된다. 계면활성제가, 형성된 레지스트 층의 표면 거칠기 개선 효과를 최대로 발휘하기 위해, 상기 계면활성제의 함량은 상기 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여, 50 내지 100000ppm, 보다 바람직하게는 50 내지 50000ppm, 더 바람직하게는 50 내지 20000ppm이다. 상기 조성물이 계면활성제를 너무 많이 함유하면, 현상 불량과 같은 문제가 발생할 수 있는 것에 주의해야 한다.

[0051] 조성물의 pH를 조정하고, 각 성분의 용해도를 개선하기 위해 산 또는 염기가 사용된다. 상기 산 또는 염기는 본 발명의 효과를 해치지 않는 한 자유롭게 선택할 수 있다. 예를 들어, 카복실산, 아민 및 암모늄염을 사용할 수 있다. 이러한 산 및 염기는 지방산, 방향족 산, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 및 암모늄 화합물을 포함한다. 이들은 임의의 치환기로 치환되어 있을 수 있다. 이들의 예는 다음을 포함한다: 포름산, 아세트산, 프로피온산, 벤조산, 프탈산, 살리실산, 락트산, 말산, 시트르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 푸마르산, 말레산, 아코니트산, 글루타르산, 아디프산, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리이소프로판올아민, 테트라메틸암모늄.

[0052] 본 발명에 따른 조성물은 살균제, 항균제, 방부제 및/또는 항곰팡이제를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 화학 물질들은, 시간의 경과에 따라 박테리아 또는 진균류가 상기 조성물 중에서 번식하는 것을 방지하기 위해 첨가된다. 이들의 예는, 폐녹시에탄올, 이소티아졸론과 같은 알코올을 포함한다. 특히, 예를 들어, Bestside([상표명], Nippon Soda Co., Ltd.사 제조)는 특히 효과적인 방부제, 항곰팡이제 또는 살균제로 작용할 수 있다. 이러한 화학 물질은 일반적으로 상기 조성물의 기능에 영향을 주지 않으며, 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 일반적으로 1% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하, 보다 바람직하게는 0.001% 이하의 양으로 함유된다.

#### 패턴 형성 방법

[0054] 본 발명의 패턴 형성 방법이 하기에 설명될 것이다. 이하는 본 발명의 표면 처리 조성물이 패턴 형성 방법에 따라 사용되는 통상적인 방법이다.

[0055] 우선, 감광성 수지 조성물을, 필요에 따라 전처리된 실리콘 또는 유리 기판과 같은 기판의 표면에 스판 코팅 방법과 같은 공지된 코팅 방법에 따라 도포하여, 감광성 수지층을 형성시킨다. 감광성 수지 조성물의 도포에 앞서, 반사 방지 코팅을 기판 표면 아래에 미리 형성시킬 수 있다. 이러한 반사 방지 코팅은 단면 형상 및 노광 마진을 개선할 수 있다.

- [0056] 본 발명에 따른 패턴 형성 방법에서, 임의의 공지된 감광성 수지 조성물을 사용할 수 있다. 본 발명의 패턴 형성 방법에 사용할 수 있는 감광성 수지 조성물의 통상적인 예는 다음과 같다: 포지티브형(positive-working type) 조성물, 예를 들어 퀴논디아지드 감광제 및 알칼리 가용성 수지를 포함하는 조성물, 및 화학 증폭형 감광성 수지 조성물; 및 네가티브형(negative-working type) 조성물, 예를 들어 감광성 그룹(예를 들어, 폴리신남산비닐)을 갖는 중합체 화합물을 함유하는 조성물, 방향족 아지드 화합물을 함유하는 조성물, 아지드 화합물(사이클화 고무-비스아지드 화합물), 디아조 수지를 함유하는 화합물, 부가 중합성 불포화 화합물을 함유하는 광중합성 조성물, 및 화학 증폭형 네가티브형 감광성 수지 조성물.
- [0057] 퀴논디아지드 감광제 및 알칼리 가용성 수지를 포함하는 상기 포지티브형 조성물에서, 상기 퀴논디아지드 감광제는, 예를 들어 1,2-벤조퀴논디아지드-4-설폰산, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산 또는 이들의 에스테르 또는 아미드이다. 상기 알칼리 가용성 수지의 예는, 노볼락 수지, 폴리비닐페놀, 폴리비닐 알코올, 및 아크릴산 또는 메타크릴산의 공중합체를 포함한다. 노볼락 수지는 바람직하게는 하나 이상의 폐놀들, 예를 들어 폐놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 크실레놀을, 포름알데하이드, 파라포름알데하이드와 같은 하나 이상의 알데하이드와 조합하여 제조된다.
- [0058] 임의의 화학 증폭형 감광성 수지 조성물, 예를 들어 포지티브형, 네가티브형 또는 유기 현상용 네가티브형 레지스트가 본 발명의 패턴 형성 방법에 사용될 수 있다. 화학 증폭형 레지스트는 자외선 조사시 산을 발생시키고, 상기 산은 화학 반응을 촉진하는 촉매로서 작용하여, 현상제에 대한 용해성이 자외선 조사된 면적 내에서 변화되어 패턴을 형성한다. 예를 들어, 화학 증폭형 레지스트 조성물은 자외선 조사시 산을 형성하는 산 형성 화합물, 및 산의 존재하에 분해되어 폐놀성 하이드록실 그룹 또는 카복실 그룹과 같은 알칼리 가용성 그룹을 생성하는 산 감응성 관능성 그룹 함유 수지를 포함한다. 상기 조성물은 알칼리 가용성 수지, 가교제, 및 산 생성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0059] 이후, 기판 상에 형성된 감광성 수지 조성물 층은, 예를 들면 핫 플레이트에서 프리베이크되어 상기 조성물에 함유된 용매가 제거되고, 일반적으로 약 0.03 내지 10  $\mu$ m의 두께를 갖는 레지스트 층을 형성한다. 상기 프리베이크 온도는 상기 기판 및 상기 용매에 따르지만, 일반적으로 20 내지 200°C, 바람직하게는 50 내지 150°C이다.
- [0060] 이후, 레지스트 층은, 마스크를 통해, 필요에 따라서는 고압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, 초고압 수은 램프, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저, 연 X선 조사 장치, 및 전자선 리소그래피 시스템과 같은 공지된 조사 장치에 의해 노광된다.
- [0061] 노광 후, 필요에 따라 노광후 베이크(PEB)가 실시된다. 후속적으로, 패들 현상과 같은 현상이 실시되어 레지스트 패턴이 형성된다. 상기 레지스트는 일반적으로 알칼리성 현상제, 예를 들어 수산화 칼륨, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH), 또는 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH)의 수용액을 사용하여 현상된다. 상기 조성물 층이 유기 현상용 네가티브형 레지스트로부터 형성되는 경우, 상기 레지스트는 n-부틸 아세테이트(nBA), 또는 메틸 n-아밀 케톤(MAK)과 같은 유기 용매 현상제로 현상된다. 이렇게 형성된 패턴은 필요에 따라 애칭, 도금, 이온 확산 또는 염색하기 위한 레지스트로서 사용된 후, 필요에 따라 박리된다.
- [0062] 이어서, 본 발명에 따른 표면 처리 조성물을 코팅 등에 의해 레지스트 패턴과 접촉하게 하여, 상기 패턴 표면이 상기 조성물로 피복되어 피복층을 형성할 수 있다. 상기 조성물로 코팅되기 전, 현상된 레지스트 패턴은 바람직하게는 순수(pure water) 등으로 세척된다. 또한, 상기 조성물로 코팅되기 전, 상기 레지스트 패턴은 건조되어 패턴 및/또는 이의 표면을 팽윤시키는 물 또는 용매를 제거한다. 그러나, 상기 레지스트 패턴은 현상 또는 세척 후 건조시키지 않고 코팅될 수 있다. 건조시킬 것을 의도하는 경우, 상기 레지스트 패턴은 현상 또는 세척 후 계속 건조 처리가 실시된 후, (피복층을 형성하기 위해) 상기 조성물로 연속적으로 코팅될 수 있다. 레지스트 패턴의 물 또는 용매를 적극적으로 제거하기 위한 목적을 위하여, 상기 건조 처리는, 예를 들어 가열 또는 상기 패턴 위로의 건조 기체의 분사에 의해 실시될 수 있다. 특히, 상기 레지스트 패턴은 30 내지 170°C에서 10 내지 300초 동안 가열될 수 있다. 또한, 상기 분사 건조 처리에서 사용할 수 있는 기체의 예는, 공기, 및 질소 및 아르곤과 같은 불활성 기체를 포함한다. 한편, 건조되지 않은 상태에서 코팅할 것을 의도하는 경우, 상기 레지스트 패턴은 현상 또는 세척 후 연속적으로 상기 조성물로 코팅될 수 있다. 그러나, 상기 레지스트 패턴은 현상 또는 세척 후 건조된 후, 저장 또는 운반된 후, 또 다른 독립적인 단계에서 본 발명의 조성물로 별도로 코팅될 수 있다.
- [0063] 이후, 피복층으로 코팅된 레지스트 패턴은 이후 베이크(믹싱 베이크 절차)되어, 상기 피복층의 성분들이 상기 레지스트 패턴 속으로 침투하여, 상기 레지스트 수지층과 상기 피복층 사이의 계면 근처에서의 반응을 야기한다. 상기 반응의 결과, 상기 레지스트 패턴의 표면의 산이 수소 결합에 의해 실록산 중합체의 아미노 그

룹과 결합되어, 레지스트 표면이 규소질 표면으로 개질된 층을 형성한다. 마지막으로, 상기 레지스트 표면을 물 또는 용매로 린스 처리하여 상기 표면 처리 조성물의 미반응된 분획을 제거하고, 표면 개질된 레지스트 패턴을 얻는다.

[0064] 본 발명의 패턴 형성 방법에서, 조성물은 임의의 코팅 방법, 예를 들어 스판 코팅 방법, 슬릿 코팅 방법, 스프레이 코팅 방법, 침지 코팅 방법, 또는 롤러 코팅 방법에 의해 도포될 수 있다. 이러한 방법들은 레지스트 수지 조성물을 도포하기 위해 통상적으로 사용되어 왔다. 필요에 따라, 형성된 피복층을 베이크할 수 있다.

[0065] 피복층은 필요에 따라 가열 처리(믹싱 베이크 처리)된다. 필요한 경우, 상기 처리는 40 내지 200°C, 바람직하게는 5 내지 100°C에서, 10 내지 300초, 바람직하게는 30 내지 120초 동안 실시된다. 형성되는 피복층의 두께는 상기 가열 처리 온도와 시간, 및 사용하는 레지스트 수지 조성물의 종류에 따라 적절히 제어될 수 있다. 상기 피복층은 일반적으로 조성물의 도포 직후, 이의 표면으로부터 0.001 내지 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다.

[0066] 이후, 과량의 표면 처리 조성물을 세정 처리액으로 세척 처리한 후, 바람직하게는 피복층을 건조시킨다. 상기 세정 처리액은 바람직하게는 상기 조성물의 용매와 동일한 것, 예를 들어 순수이다. 후속적으로, 필요에 따라 형성된 패턴은 후베이크(post-bake)된다.

[0067] 이렇게 하여 얻어진 레지스트 패턴은 표면 근처의 폴리실록산 화합물이 대부분이 실리콘으로 개질되어 있다. 따라서, 본 발명에 따른 레지스트 패턴은 예칭 내성이 높고, 용매 중에서 용해성이 낮다.

[0068] 본 발명은 하기 실시예들에 의해 추가로 설명될 것이다.

#### 폴리실록산 화합물 1의 합성: 3-아미노프로필실록산의 제조

[0070] 500ml 플라스크에, 100ml의 3-아미노프로필트리에톡시실란을 배치했다. 상기 플라스크를 냉욕에서 냉각하면서, 100ml의 순수를 적하 깔때기로부터 천천히 상기 플라스크에 적하하여 첨가가 완료되기까지 10분이 소요됐다. 상기 플라스크에서 형성된 생성물을 30분간 교반한 후, 상기 플라스크를 냉욕에서 꺼낸 후, 생성물을 실온에서 1시간 동안 추가로 교반했다. 후속적으로, 부산물인 에탄올을 60°C에서 감압 조건(30Torr, 1시간)하에서 상기 생성물로부터 제거하여 폴리실록산 화합물 1을 수득했다. 상기 생성물의 함량은 오븐에서 물을 증발시킨 후 질량 감소법(weight reduction method)에 의해 측정했다. 그 결과, 수율은 54%로 확인됐다. 상기 생성물의 분자량을 GPC에 의해 측정했으며, 폴리스티렌 환산에 의한 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 각각 1178 및 1470임을 확인했다.

#### 폴리실록산 화합물 2의 합성: N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필실록산의 제조

[0072] 500ml 플라스크에, 100ml의 N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란을 배치했다. 상기 플라스크를 냉욕에서 냉각하면서, 100ml의 순수를 적하 깔때기로부터 천천히 상기 플라스크에 적하하여 첨가가 완료되기까지 10분이 소요됐다. 상기 플라스크에서 형성된 생성물을 30분간 교반한 후, 상기 플라스크를 냉욕에서 꺼낸 후, 생성물을 실온에서 1시간 동안 추가로 교반했다. 후속적으로, 부산물인 에탄올을 60°C에서 감압 조건(30Torr, 1시간)하에서 상기 생성물로부터 제거하여 폴리실록산 화합물 2를 수득했다. 상기 생성물의 함량은 오븐에서 물을 증발시킨 후 질량 감소법에 의해 측정했다. 그 결과, 수율은 47%로 확인됐다. 상기 생성물의 분자량을 GPC에 의해 측정했으며, 폴리스티렌 환산에 의한 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 각각 1530 및 1968임을 확인했다.

#### 폴리실록산 화합물 3의 합성: 3-아미노프로필실세스퀴옥산의 제조

[0074] 1000ml 플라스크에, 0.25몰의 3-아미노프로필트리에톡시실란, 0.77몰의 Me<sub>4</sub>NOH 및 용매로 500ml의 메탄올을 배치하고, 질소 대기하에서 반응하게 하여 옥타3-아미노프로필실세스퀴옥산을 합성했다. 상기 합성 반응을 실온에서 24시간 동안, 이후 60°C에서 24시간 동안 실시했다. 후속적으로, 과량의 Me<sub>4</sub>NOH 및 물을 제거하고, 잔류물을 110°C에서 24시간 동안 유지했다. 마지막으로, 상기 잔류물을 100ml의 n-헥산 및 100ml의 틀루엔으로 정제하여 폴리실록산 화합물 3을 얻었다. 수율은 92.7%로 확인됐다. 상기 정제된 생성물의 분자량을 GPC에 의해 측정했으며, 폴리스티렌 환산에 의한 수 평균 분자량 및 중량 평균 분자량이 각각 817 및 817임을 확인했다.

[0075] 용매 100ml에 상기 수득된 폴리실록산 화합물 5g을 용해시키고, 실온에서 3시간 동안 교반했다. 따라서, 피복층을 형성하기 위한 실시예 101의 조성물을 생성했다. 성분들을 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 절차를 반복하여, 피복층을 형성하기 위한 실시예 102, 실시예 103 및 비교 실시예 101, 비교 실시예 102의 조성물을 생성했다.

[0076]

[표 1]

	조성물	성분	
		폴리실록산 화합물	용매
실시 예 101	조성물 1	폴리실록산 화합물 1	물
실시 예 102	조성물 2	폴리실록산 화합물 2	물
실시 예 103	조성물 3	폴리실록산 화합물 3	물
비교 실시 예 101	조성물 4	메틸실록산(중량 평균 MW: 1500)	물
비교 실시 예 102	조성물 5	페닐실록산(중량 평균 MW: 700)	n-부탄올

[0077]

코팅성의 평가

[0079]

하기 3개의 기판을 제조한 후, 그 위에 조성물 1을 도포하고, 60°C에서 60초 베이크하여 실시예 201의 샘플을 생성했다. 시각적으로 코팅성을 평가하여 표 2에 나타낸 결과를 얻었다. 후속적으로, 조성물을 표 2에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 절차를 반복하여, 실시예 202, 실시예 203 및 비교 실시예 201, 비교 실시예 202을 얻었다.

[0080]

기판 1: 실리콘 기판

[0081]

기판 2: 실리콘 기판에 ArF 레지스트 조성물(AX1120P[상표명], Merck Performance Material Ltd.사 제조)을 2000rpm으로 스핀 코팅한 후, 100°C에서 110초 베이크하여 12  $\mu\text{m}$  두께의 레지스트 층이 형성되는 방식으로 제조된 레지스트층 제공된 기판.

[0082]

기판 3: 기판 2가 ArF 노광 장치(NSR-S306C[상표명], Nikon Corporation사 제조)를 사용하여, 26mJ로 노광처리된 후, 100°C에서 110초 가열되고, 2.38% TMAH 수용액에서 23°C로 120초 현상되고, 마지막으로 탈이온수로 린스 처리되어 0.12  $\mu\text{m}$  폭의 1:1 라인-앤파이스 패턴이 형성되는 방식으로 제조된 현상된 레지스트 기판.

[0083]

[표 2]

	조성물	기판 1	기판 2	기판 3
실시 예 201	조성물 1	A	A	A
실시 예 202	조성물 2	A	A	A
실시 예 203	조성물 3	A	A	A
비교 실시 예 201	조성물 4	A	B	B
비교 실시 예 202	조성물 5	C	B	B

[0084]

표에서의 평가 기준은 다음을 의미한다.

[0085]

A: 조성물이 균질한 층을 형성했다.

[0086]

B: 조성물이 약간의 불균등한 부분이 관찰되는 층을 형성했다.

[0087]

C: 조성물이 층 형성에 실패했다.

[0088]

에칭 내성의 평가

[0089]

기판 2 위에 조성물 1을 도포한 후, 60°C에서 60초 베이크하여 피복층을 형성하고, 실시예 301의 샘플을 생성했다. 상기 샘플을 드라이 에칭 장치(NE5000N[상표명], ULVAC, Inc.사 제조)에서  $\text{O}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 혼합 기체(유량비:  $\text{O}_2/\text{N}_2 = 30/70$ )를 사용하여 다음 조건하에서 산소 플라즈마 에칭 처리하여, 에칭 레이트를 측정했다: 압력: 0.67Pa, RF: 100W; 온도: 25°C; 및 처리 시간: 15초. 실시예 301과 동일한 방식으로, 표 3에 나타낸 조성물을 도포하여 피복층을 형성한 후, 에칭 레이트를 각각 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0091]

[표 3]

	피복층을 형성하기 위한 조성물	에칭 레이트 (nm/s)
실시 예 301	조성물 1	0.6
실시 예 302	조성물 2	0.6
실시 예 303	조성물 3	0.5
비교 실시 예 301	조성물 4	0.6
비교 실시 예 302	조성물 5	0.9
비교 실시 예 303	부재(레지스트 충만 존재)	7.2
비교 실시 예 304	부재(하층막만 존재)	4.1

[0092]

[0093] 또한, 하층막은 AZ U98-85([상표명], Merck Performance Matreials Ltd.사 제조)로부터 형성된 카본 언더레이어(carbon underlayer)였다.

[0094]

#### 포지티브 레지스트 패턴상의 피복층 형성 평가

[0095]

하층 반사 방지막 형성용 조성물(AZ ArF 1C5D[상표명], Merck Performance Matreials Ltd.사 제조)을 스픈 코터로 도포한 후, 200°C로 60초간 베이크하여 37nm 두께의 하층을 형성했다. 후속적으로, 레지스트 조성물(AX1120P[상표명], Merck Performance Matreials Ltd.사 제조)을 스픈 코터로 2000rpm으로 그 위에 추가로 도포한 후, 100°C로 110초간 베이크하여 120nm 두께의 레지스트 층을 형성했다. 상기 형성된 레지스트 층을 ArF 노광 장치(NSR-S306C[상표명], Nikon Corporation사 제조)를 사용하여 26mJ에 노광시킨 후, 100°C에서 110초간 가열하고, 23°C에서 2.38% TMAH 수용액으로 120초간 연속적으로 현상하고, 마지막으로 탈이온수로 린스 처리하여 120nm 폭의 1:1 라인-앤파스 패턴이 제공된 현상된 레지스트 기판을 얻었다.

[0096]

이렇게 얻어진 패턴 제공된 레지스트 기판에 표 4에 나타낸 각각의 조성을 1500rpm으로 스픈 코팅한 후, 표 4에 나타낸 조건하에 믹싱 베이크 처리하고, 후속적으로 표 4에 나타낸 세정 처리액으로 세척하고, 마지막으로 110°C에서 60초간 후베이크하여, 실시예 401, 실시예 402 및 비교 실시예 401, 비교 실시예 402를 얻었다. 얻어진 기판들을 PGMEA에 60초 담그고(puddled) 스픈 진조시켰다. 그 후, 기판들의 단면을 SEM(S-4700[상표명], Hitachi Hi-Technologies Corporation사 제조)으로 관찰했다. 상기 절차에서 레지스트 패턴이 형성된 후 및 믹싱 패턴 형성된 후, 둘 다에서, 각각의 기판이 그 위에 패턴이 제공되었는지 개별적으로 확인했다.

[0097]

표에서의 평가 등급은 다음을 의미한다.

[0098]

A: 믹싱 패턴이 형성된 직후와 거의 동일한 패턴이 남아있는 것으로 확인되었다.

[0099]

B: 믹싱 패턴이 형성된 직후의 폭에 비하여 패턴의 스페이스 폭이 5% 이상 축소되는 정도로 패턴이 변경되었다.

[0100]

C: 패턴이 확인되지 않았다. 이는 레지스트 패턴이 피복되지 않았고, 따라서 PGMEA에 용해되었기 때문으로 추정된다.

[0101]

[표 4]

	조성물	믹싱 베이크 조건	세정 처리액	평가 등급
실시 예 401A	조성물 1	베이크하지 않음	순수	A
실시 예 401B	조성물 1	60°C, 60초	순수	A
실시 예 402A	조성물 2	베이크하지 않음	순수	A
실시 예 402B	조성물 2	60°C, 60초	순수	A
비교 실시 예 401A	조성물 4	베이크하지 않음	n-부탄올	C
비교 실시 예 401B	조성물 4	100°C, 60초	n-부탄올	C
비교 실시 예 402A	조성물 5	베이크하지 않음	n-부탄올	C
비교 실시 예 402B	조성물 5	100°C, 60초	n-부탄올	C

[0102]

[0103] 네거티브 레지스트 패턴의 회복층 형성 평가

하층 반사 방지막 형성용 조성물(AZ ArF 1C5D[상표명], Merck Performance Materials Ltd.사 제조)을 스픬 코터로 도포한 후, 200°C로 60초간 베이크하여 37nm 두께의 하층을 형성했다. 후속적으로, 레지스트 조성물(AX1120P[상표명], Merck Performance Materials Ltd.사 제조)을 스픬 코터로 2000rpm으로 그 위에 추가로 도포한 후, 100°C로 110초간 베이크하여 120nm 두께의 레지스트 층을 형성했다. 상기 형성된 레지스트 층을 ArF 노광 장치(NSR-S306C[상표명], Nikon Corporation사 제조)를 사용하여 20mJ에 노광시킨 후, 120°C에서 60초간 노광후 가열하고, 메틸 n-아밀 케톤(MAK)으로 100초간 연속적으로 현상하여, 120nm 폭의 1:1 라인-앤드-스페이스 패턴이 제공된 현상된 레지스트 기판을 얻었다.

[0105] 이렇게 얻어진 패턴 제공된 레지스트 기판에 표 5에 나타낸 각각의 조성물을 1500rpm으로 스픬 코팅한 후, 표 5에 나타낸 조건하에 믹싱 베이크 처리하고, 후속적으로 표 5에 나타낸 세정 처리액으로 세척하고, 마지막으로 110°C에서 60초간 후베이크하여, 실시예 501, 실시예 502, 실시예 503 및 비교 실시예 501, 비교 실시예 502를 얻었다. 얻어진 기판들을 PGMEA에 60초 담그고 스픬 건조시켰다. 그 후, 기판들의 단면을 SEM(S-4700[상표명], Hitachi Hi-Technologies Corporation사 제조)으로 관찰했다. 상기 절차에서 레지스트 패턴이 형성된 후 및 믹싱 패턴 형성된 후, 둘 다에서, 각각의 기판이 그 위에 패턴이 제공되었는지 개별적으로 확인했다.

[0106] [표 5]

	조성물	믹싱 베이크 조건	세정 처리액	평가 등급
실시예 501A	조성물 1	베이크하지 않음	순수	A
실시예 501B	조성물 1	60°C, 60초	순수	A
실시예 502A	조성물 2	베이크하지 않음	순수	A
실시예 502B	조성물 2	60°C, 60초	순수	A
실시예 503	조성물 3	80°C, 60초	순수	A
비교 실시예 501A	조성물 4	베이크하지 않음	n-부탄올	B
비교 실시예 501B	조성물 4	100°C, 60초	n-부탄올	B
비교 실시예 502A	조성물 5	베이크하지 않음	n-부탄올	B
비교 실시예 502B	조성물 5	100°C, 60초	n-부탄올	B

[0107] [0108] 상기 표에서의 평가 등급은 상기와 동일하다.

[0109] 레지스트 패턴에서 에칭 내성 평가

[0110] 레지스트 조성물(AX1120P[상표명], Merck Performance Materials Ltd.사 제조)을 스픬 코터로 2000rpm으로 실리콘 기판에 도포한 후, 100°C로 110초간 베이크하여 120nm 두께의 레지스트 층을 형성했다. 상기 형성된 레지스트 층을 ArF 노광 장치(NSR-S306C[상표명], Nikon Corporation사 제조)를 사용하여 10mJ에 노광시킨 후, 100°C에서 110초간 가열하고, 23°C에서 2.38% TMAH 수용액으로 100초간 연속적으로 현상하고, 마지막으로 탈이온수로 린스 처리하여, 10mm×10mm의 반 개방형(semi-open) 패턴을 형성했다.

[0111] 이렇게 얻어진 패턴 제공된 레지스트 기판에 표 6에 나타낸 각각의 조성물을 1500rpm으로 스픬 코팅한 후, 표 6에 나타낸 세정 처리액으로 세척하여, 실시예 601 내지 실시예 603 및 비교 실시예 601, 비교 실시예 602의 샘플 각각을 얻었다. 각 샘플을 다음 조건하에서 O<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 혼합 기체(유량비: O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 30/70)를 사용하여 드라이 에칭 장치(NE5000N[상표명], ULVAC, Inc.사 제조)에서 산소 플라즈마 에칭 처리하여, 에칭 레이트를 측정했다: 압력: 0.67Pa; RF: 100W; 온도: 25°C; 처리 시간: 15초. 그 결과를 표 6에 나타낸다.

[0112]

[표 6]

	조성물	세정 처리액	예정 레이트 (nm/s)
실시예 601	조성물 1	순수	1.5
실시예 602	조성물 2	순수	1.8
실시예 603	조성물 3	순수	1.2
비교 실시예 601	조성물 4	n-부탄올	3.8
비교 실시예 602	조성물 5	n-부탄올	4.4

[0113]