



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0135252
(43) 공개일자 2021년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
C08G 59/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7029173
(22) 출원일자(국제) 2020년03월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년09월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/008784
(87) 국제공개번호 WO 2020/179757
국제공개일자 2020년09월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-038936 2019년03월04일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1고
(72) 발명자
엔도, 타카후미
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료
과학 연구소내
니시타, 토키오
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료
과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 디올구조를 말단에 갖는 중합생성물을 포함하는 약액내성 보호막형성 조성물

(57) 요약

반도체기판 가공시에 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크(보호)기능, 고드라이에칭속도를 갖고, 추가로 단차기판에 대해서도 피복성이 양호하고, 매립 후의 막두께차가 작고, 평탄한 막을 형성할 수 있는 보호막형성 조성물, 이 조성물을 이용하여 제조한 보호막, 레지스트패턴부착 기판, 및 반도체장치의 제조방법을 제공하는 것이다. 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조를 말단에 갖는 중합체, 및 유기용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막형성 조성물이다. 상기 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 포함하는 구조가, 1,2-에탄디올구조(A)일 수 있다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/26 (2013.01)

H01L 21/0276 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조를, 말단에 갖는 중합체, 및 유기용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막형성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

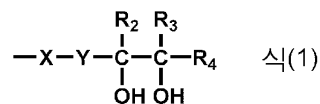
상기 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조가, 1,2-에탄디올구조(A)인, 보호막형성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 1,2-에탄디올구조가, 식(1):

[화학식 1]



(식(1) 중, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 -NR₁- 중 어느 하나를 나타내고, R₁은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. R₂, R₃ 및 R₄는 각각 수소원자, 치환될 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기이며, R₂는 R₃ 또는 R₄와 하나가 되어 환을 형성할 수도 있다.)

로 표시되는 구조를 포함하는, 보호막형성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 식(1) 중, R₂, R₃ 및 R₄가 수소원자인, 보호막형성 조성물.

청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 식(1) 중, Y가 메틸렌기인, 보호막형성 조성물.

청구항 6

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(1) 중, X가 -S-인, 보호막형성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 디에폭시 화합물(B)과 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)의 반응생성물인, 보호막형성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)이, 수산기, 카르복시기, 티올기, 아미노기 및 이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는, 보호막형성 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,

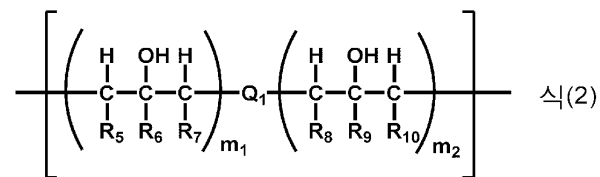
상기 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)이, 산이무수물인, 보호막형성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가, 하기 식(2):

[화학식 2]



(식(2) 중, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q₁은 2개의 탄소원자간의 2가의 유기기를 나타내고, m₁ 및 m₂는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)

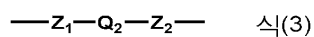
로 표시되는 단위구조를 포함하는, 보호막형성 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 식(2)의 Q₁이, 하기 식(3):

[화학식 3]



(식(3) 중, Q₂는 직접결합, -O-, -S- 또는 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, -O-, -S- 또는 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐렌기, 또는 탄소원자수 3 내지 10의 지환식 탄화수소환 혹은 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄화수소환을 적어도 1개 갖는 2가의 유기기를 나타내고,

상기 2가의 유기기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 6의 알키닐기, 할로젠원자, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 메틸리덴기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시카르보닐기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있다.

Z₁ 및 Z₂는 각각 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 중 어느 하나를 나타낸다.)

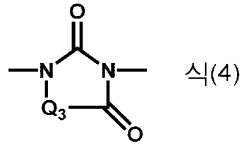
으로 표시되는 보호막형성 조성물.

청구항 12

제10항에 있어서,

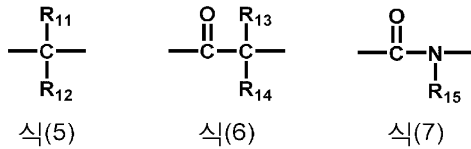
상기 식(2)의 Q₁이 하기 식(4):

[화학식 4]



(식(4) 중, Q_3 은 하기 식(5), 식(6) 또는 식(7)을 나타낸다.)

[화학식 5]



(식(5), 식(6) 및 식(7) 중, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고,

상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고,

R_{13} 과 R_{14} 는 서로 결합하여 탄소원자수 3 내지 6의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

로 표시되는 보호막형성 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

가교촉매를 추가로 포함하는, 보호막형성 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

가교제를 추가로 포함하는, 보호막형성 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

계면활성제를 추가로 포함하는, 보호막형성 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 보호막형성 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 것을 특징으로 하는 보호막.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정, 이 보호막 상에 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 18

표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 보호막형성 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을

마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭하고, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용하여 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 웨트에칭 및 세정하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 특히 반도체용 웨트에칭액에 대한 내성이 우수한 보호막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 보호막을 적용한 레지스트패턴부착 기판의 제조방법, 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체제조에 있어서, 기판과 그 위에 형성되는 레지스트막과의 사이에 레지스트 하층막을 마련하고, 원하는 형상의 레지스트패턴을 형성하는 리소그래피 프로세스는 널리 알려져 있다. 레지스트패턴을 형성한 후에 기판의 가공을 행하는데, 그 공정으로는 드라이에칭이 주로 이용되지만, 기판중에 따라서는 웨트에칭이 이용되는 경우가 있다. 특허문헌 1에는, 카르복시기 및/또는 하이드록시기를 포함하는 특정의 화합물을 포함하는, 과산화수소수용액에 대한 보호막형성 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제공개 제2018/052130호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 레지스트 하층막을 에칭마스크로 하여 이용하고, 하지기판의 가공을 웨트에칭으로 행하는 경우, 레지스트 하층막에는 하지기판가공시에 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크기능(즉, 마스크되어 있는 부분은 기판을 보호할 수 있다)이 요구되고 있다.

[0005] 이러한 경우, 이 레지스트 하층막은 기판에 대한 보호막으로서 이용되게 된다. 나아가, 웨트에칭 후에 불필요한 이 보호막을 드라이에칭으로 제거하는 경우, 이 보호막은 하지기판에 데미지가 발생하지 않도록, 드라이에칭으로 신속하게 제거할 수 있는 에칭속도가 빠른(고에칭레이트) 보호막이 요구되고 있다.

[0006] 더 나아가, 이른바 단차기판에 대해서도 피복성이 양호하고, 매립 후의 막두께차가 작아, 평탄한 막을 형성할 수 있는 보호막형성 조성물도 요구되고 있다.

[0007] 종래, 웨트에칭액의 일종인 SC-1(암모니아-과산화수소수용액)에 대한 내성을 발현시키기 위해서는, 저분자 화합물(예를 들어 갈릭산)을 첨가제로서 적용하는 수법이 이용되어 왔는데, 상기의 과제를 해결하기에는 한계가 있었다.

[0008] 본 발명의 목적은, 상기의 과제를 해결하는 것이다.

과제의 해결 수단

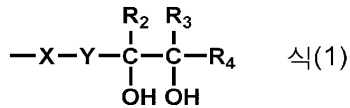
[0009] 본 발명은 이하를 포함한다.

[0010] [1] 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조(組) 포함하는 구조를, 말단에 갖는 중합체, 및 유기용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막형성 조성물.

[0011] [2] 상기 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조가, 1,2-에탄디올구조(A)인, [1]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0012] [3] 상기 1,2-에탄디올구조가, 식(1):

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (식(1) 중, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 -NR₁- 중 어느 하나를 나타내고, R₁은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. R₂, R₃ 및 R₄는 각각 수소원자, 치환될 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기이며, R₂는 R₃ 또는 R₄와 하나가 되어 환을 형성할 수도 있다.)

[0016] 로 표시되는 구조를 포함하는, [2]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0017] [4] 상기 식(1) 중, R₂, R₃ 및 R₄가 수소원자인, [3]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0018] [5] 상기 식(1) 중, Y가 메틸렌기인, [3] 또는 [4]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0019] [6] 상기 식(1) 중, X가 -S인, [3] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물.

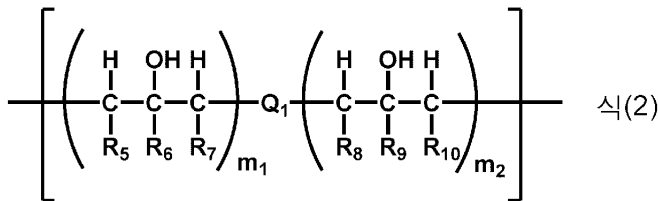
[0020] [7] 상기 중합체가, 디에폭시 화합물(B)과 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)의 반응생성물인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물.

[0021] [8] 상기 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)이, 수산기, 카르복시기, 티올기, 아미노기 및 이미드기로부터 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는, [7]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0022] [9] 상기 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)이, 산이무수물인, [7]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0023] [10] 상기 중합체가, 하기 식(2):

[0024] [화학식 2]



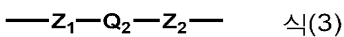
[0025]

[0026] (식(2) 중, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q₁은 2개의 탄소원자간의 2가의 유기기를 나타내고, m₁ 및 m₂는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)

[0027] 로 표시되는 단위구조를 포함하는, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물.

[0028] [11] 상기 식(2)의 Q₁이, 하기 식(3):

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] (식(3) 중, Q₂는 직접결합, -O-, -S- 또는 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, -O-, -S- 또는 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐렌기, 또는 탄소원자수 3 내지 10의 지환식 탄화수소환 혹은 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄화수소환을 적어도 1개 갖는 2가의 유기기를 나타내고,

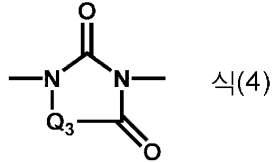
[0032] 상기 2가의 유기기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 6의 알키닐기, 할로젠원자, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 메틸리덴기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시카르보닐기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0033] Z_1 및 Z_2 는 각각 $-COO-$, $-OCO-$, $-O-$, $-S-$ 중 어느 하나를 나타낸다.)

[0034] 으로 표시되는 [10]에 기재된 보호막형성 조성물.

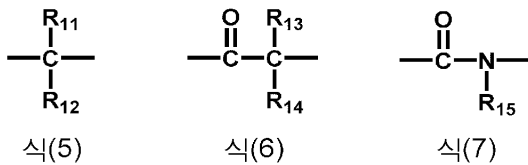
[0035] [12] 상기 식(2)의 Q_1 이 하기 식(4):

[0036] [화학식 4]



[0037]
[0038] (식(4) 중, Q_3 은 하기 식(5), 식(6) 또는 식(7)을 나타낸다.)

[0039] [화학식 5]



[0040]
[0041] (식(5), 식(6) 및 식(7) 중, R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} 및 R_{15} 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고,

[0042] 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고,

[0043] R_{13} 과 R_{14} 는 서로 결합하여 탄소원자수 3 내지 6의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0044] 로 표시되는 [10]에 기재된 보호막형성 조성물.

[0045] [13] 가교촉매를 추가로 포함하는, [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물.

[0046] [14] 가교제를 추가로 포함하는, [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물.

[0047] [15] 계면활성제를 추가로 포함하는, [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물.

[0048] [16] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 보호막.

[0049] [17] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 보호막 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정, 이 보호막 상에 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

[0050] [18] 표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 보호막형성 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭하고, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용하여 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 웨트에칭 및 세정하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

발명의 효과

[0051] 보호막형성 조성물은, 반도체제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 예를 들어 하기의 특성을 밸런스 좋게 갖고 있는 것이 요구된다. 즉, (1)하지기판 가공시에 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크기능을 갖는 것, (2)더욱 드라이에칭속도가 높은 것, 및 (3)단차기판의 평탄화성이 우수한 것이다. 본 발명의 보호막형성 조성

물은, 이들 (1)~(3)의 성능을 밸런스있게 가짐으로써, 반도체기판의 미세가공을 용이하게 행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

《용어의 설명》

본 발명에 있어서 이용되는 용어는, 달리 특별히 언급하지 않는 한, 이하의 정의를 가진다.

「탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기」로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, 시클로프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, 시클로부틸렌기, 1-메틸-시클로프로필렌기, 2-메틸-시클로프로필렌기, n-펜틸렌기, 1-메틸-n-부틸렌기, 2-메틸-n-부틸렌기, 3-메틸-n-부틸렌기, 1,1-디메틸-n-프로필렌기, 1,2-디메틸-n-프로필렌기, 2,2-디메틸-n-프로필렌기, 1-에틸-n-프로필렌기, 시클로펜틸렌기, 1-메틸-시클로부틸렌기, 2-메틸-시클로부틸렌기, 3-메틸-시클로부틸렌기, 1,2-디메틸-시클로프로필렌기, 2,3-디메틸-시클로프로필렌기, 1-에틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-시클로프로필렌기, n-헥실렌기, 1-메틸-n-펜틸렌기, 2-메틸-n-펜틸렌기, 3-메틸-n-펜틸렌기, 4-메틸-n-펜틸렌기, 1,1-디메틸-n-부틸렌기, 1,2-디메틸-n-부틸렌기, 1,3-디메틸-n-부틸렌기, 2,2-디메틸-n-부틸렌기, 2,3-디메틸-n-부틸렌기, 3,3-디메틸-n-부틸렌기, 1-에틸-n-부틸렌기, 2-에틸-n-부틸렌기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필렌기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필렌기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필렌기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필렌기, 시클로헥실렌기, 1-메틸-시클로펜틸렌기, 2-메틸-시클로펜틸렌기, 3-메틸-시클로펜틸렌기, 1-에틸-시클로부틸렌기, 2-에틸-시클로부틸렌기, 3-에틸-시클로부틸렌기, 1,2-디메틸-시클로부틸렌기, 1,3-디메틸-시클로부틸렌기, 2,2-디메틸-시클로부틸렌기, 2,3-디메틸-시클로부틸렌기, 2,4-디메틸-시클로부틸렌기, 3,3-디메틸-시클로부틸렌기, 1-n-프로필-시클로프로필렌기, 2-n-프로필-시클로프로필렌기, 1-이소프로필-시클로프로필렌기, 2-이소프로필-시클로프로필렌기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필렌기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필렌기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필렌기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-노닐렌기 또는 n-데카닐렌기를 들 수 있다.

「탄소원자수 1 내지 10의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코데실기 등을 들 수 있다.

「탄소원자수 6 내지 40의 아릴기」로는, 페닐기, o-메틸페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, o-클로르페닐기, m-클로르페닐기, p-클로르페닐기, o-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-니트로페닐기, p-시아노페닐기, α-나프틸기, β-나프틸기, o-비페닐릴기, m-비페닐릴기, p-비페닐릴기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기 및 9-페난트릴기를 들 수 있다.

「탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기」로는, 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-n-프로필에테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-에틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 2-메틸-3-부테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-3-부테닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필에테닐기, 1,2-디메틸-1-프로페닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기, 1-시클로펜테닐기,

2-시클로펜테닐기, 3-시클로펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-메틸-1-펜테닐기, 1-메틸-2-펜테닐기, 1-메틸-3-펜테닐기, 1-메틸-4-펜테닐기, 1-n-부틸에테닐기, 2-메틸-1-펜테닐기, 2-메틸-2-펜테닐기, 2-메틸-3-펜테닐기, 2-메틸-4-펜테닐기, 2-n-프로필-2-프로페닐기, 3-메틸-1-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 3-메틸-3-펜테닐기, 3-메틸-4-펜테닐기, 3-에틸-3-부테닐기, 4-메틸-1-펜테닐기, 4-메틸-2-펜테닐기, 4-메틸-3-펜테닐기, 4-메틸-4-펜테닐기, 1,1-디메틸-2-부테닐기, 1,1-디메틸-3-부테닐기, 1,2-디메틸-1-부테닐기, 1,2-디메틸-2-부테닐기, 1,2-디메틸-3-부테닐기, 1-메틸-2-에틸-2-프로페닐기, 1-s-부틸에테닐기, 1,3-디메틸-1-부테닐기, 1,3-디메틸-2-부테닐기, 1,3-디메틸-3-부테닐기, 1-i-부틸에테닐기, 2,2-디메틸-3-부테닐기, 2,3-디메틸-1-부테닐기, 2,3-디메틸-2-부테닐기, 2,3-디메틸-3-부테닐기, 2-i-프로필-2-프로페닐기, 3,3-디메틸-1-부테닐기, 1-에틸-1-부테닐기, 1-에틸-2-부테닐기, 1-에틸-3-부테닐기, 1-n-프로필-1-프로페닐기, 1-n-프로필-2-프로페닐기, 2-에틸-1-부테닐기, 2-에틸-2-부테닐기, 2-에틸-3-부테닐기, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐기, 1-t-부틸에테닐기, 1-메틸-1-에틸-2-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필-1-프로페닐기, 1-i-프로필-2-프로페닐기, 1-메틸-2-시클로펜테닐기, 1-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-1-시클로펜테닐기, 2-메틸-2-시클로펜테닐기, 2-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-4-시클로펜테닐기, 2-메틸-5-시클로펜테닐기, 2-메틸렌-시클로펜테닐기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜테닐기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0058] 「탄소원자수 2 내지 6의 알케닐렌기」란, 상기 「탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기」에 든 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐기의 수소원자가 1개 제외되고, 2가의 기가 된 것을 말한다.

[0059] 「탄소원자수 3 내지 10의 지환식 탄화수소환」으로는, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸, 스피로비시클로펜탄, 비시클로[2.1.0]펜탄, 비시클로[3.2.1]옥탄, 트리시클로[3.2.1.0^{2,7}]옥탄, 스피로[3,4]옥탄 등을 들 수 있다.

[0060] 「탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄화수소환」이란, 상기 「탄소원자수 6 내지 40의 아릴기」 중, 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄화수소환을 갖는 것을 말한다.

[0061] 「탄소원자수 2 내지 6의 알킬닐기」란, 상기 「탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기」에 든 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐기의 2중결합이 3중결합으로 치환되어 있는 기를 말한다.

[0062] 「탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기」로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로폭시기, 1,2-디메틸-n-프로폭시기, 2,2-디메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-n-프로폭시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로폭시기, 및 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 노보닐옥시기, 아다만틸옥시기, 아다만탄메틸옥시기, 아다만탄에틸옥시기, 테트라시클로데카닐옥시기, 트리시클로데카닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0063] 「탄소원자수 1 내지 6의 알콕시카르보닐기」로는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로폭시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0064] 「탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기」로는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기 및 헥실티오기 등을 들 수 있다.

[0065] 「할로젠원자」로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있다.

[0066] 「탄소원자수 1 내지 20의 알콕시기」로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로폭시기, 1,2-디메틸-n-프로폭시기, 2,2-디메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-n-프로폭시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로폭시기, 및 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 노보닐옥시기, 아다만틸옥시기, 아다만탄메틸옥시기, 아다만탄에틸옥시기, 테트라시클로데카닐옥시기, 트

리시클로테카닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0067] 「치환될 수도 있다」란, 상기 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 상기 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기 중에 존재하는 일부 또는 전부의 수소원자가, 예를 들어, 수산기, 할로젠원자, 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 메틸렌디옥시기, 아세톡시기, 메틸티오기, 아미노기 또는 탄소원자수 1 내지 9의 알콕시기로 치환될 수도 있는 것을 의미한다.

[0068] <보호막형성 조성물>

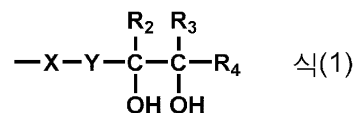
[0069] 본원의 보호막형성 조성물은, 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조를 말단에 갖는 중합체, 및 유기용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막형성 조성물이다. 이하에 차례로 설명한다.

[0070] <분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조>

[0071] 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조는, 1,2-에탄디올구조(A)일 수도 있다.

[0072] 상기 1,2-에탄디올구조가, 식(1):

[0073] [화학식 6]



[0074]

[0075] (식(1) 중, X는 $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{NR}_1-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_1 은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 수소원자, 치환될 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기이며, R_2 는 R_3 또는 R_4 와 하나가 되어 환을 형성할 수도 있다.)

[0076] 로 표시되는 구조를 포함할 수도 있다.

[0077] R_2 가 R_3 또는 R_4 와 하나가 되어 형성되어 있는 환의 구체예로는, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 비시클로[2,2,1]헵탄환 등을 들 수 있다.

[0078] 상기 환을 형성하는 경우, 예를 들어 시클로펜탄-1, 2-디올, 시클로헥산-1, 2-디올, 비시클로[2,2,1]헵탄-1, 2-디올 등의 화합물을 중합체말단에 반응시킴으로써 유도할 수 있다.

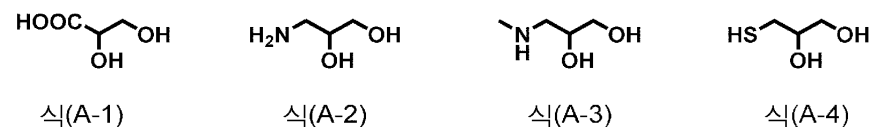
[0079] 상기 식(1) 중, R_2 , R_3 및 R_4 가 수소원자일 수도 있다.

[0080] 상기 식(1) 중, Y가 메틸렌기일 수도 있다.

[0081] 상기 식(1) 중, X가 $-\text{S}-$ 일 수도 있다.

[0082] 1,2-에탄디올구조(A)를 갖는 상기 폴리머의 말단을 형성하는 화합물로는, 예를 들어, 하기 식(A-1) 내지 식(A-4)로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

[0083] [화학식 7]



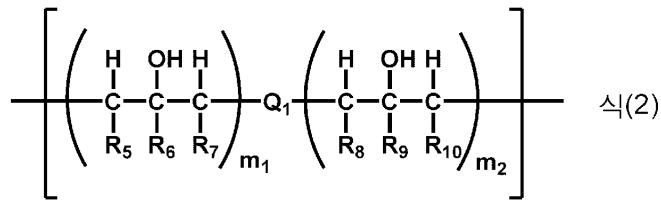
[0084]

[0085] <중합체>

[0086] 상기 중합체가, 디에폭시 화합물(B)과 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)의 반응생성물일 수도 있다.

[0087] 상기 반응생성물은, 하기 식(2):

[0088] [화학식 8]



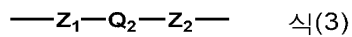
[0089]

[0090] (식(2) 중, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ 및 R₁₀은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q₁은 2개의 탄소원자간의 2가의 유기기를 나타내고, m₁ 및 m₂는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)

[0091] 로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수도 있다.

[0092] 상기 식(2)의 Q₁이, 하기 식(3):

[0093] [화학식 9]



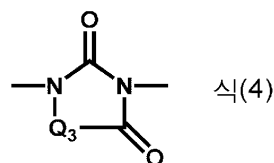
[0094]

[0095] (식(3) 중, Q₂는 직접결합, -O-, -S- 또는 -S-S-로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐렌기, 또는 탄소원자수 3 내지 10의 지환식 탄화수소환 혹은 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄화수소환을 적어도 1개 갖는 2가의 유기기를 나타내고, 상기 2가의 유기기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 6의 알키닐기, 할로젠원자, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 메틸렌기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시카르보닐기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 기로 치환되어 있을 수도 있다. Z₁ 및 Z₂는 각각 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 중 어느 하나를 나타낸다.)

[0096] 으로 표시될 수도 있다.

[0097] 상기 식(2)의 Q₁이 하기 식(4):

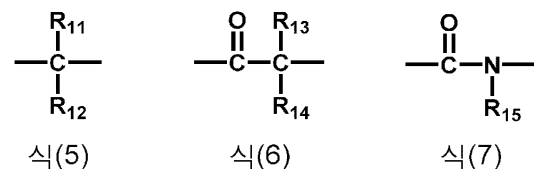
[0098] [화학식 10]



[0099]

[0100] (식(4) 중, Q₃은 하기 식(5), 식(6) 또는 식(7)을 나타낸다.)

[0101] [화학식 11]



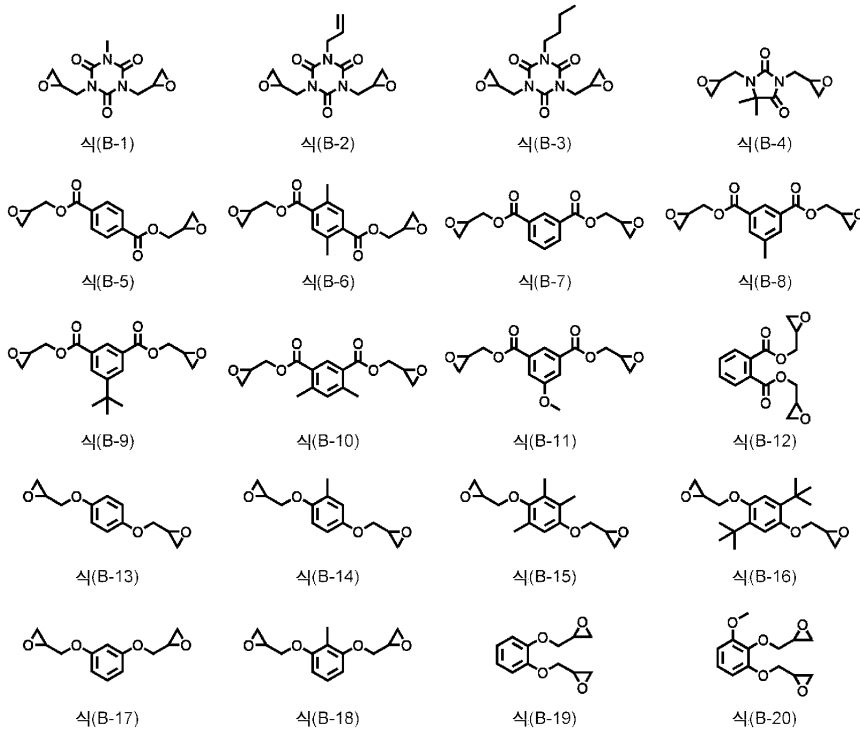
[0102]

[0103] (식(5), 식(6) 및 식(7) 중, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ 및 R₁₅는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고, R₁₃과 R₁₄는 서로 결합하여 탄소원자수 3 내지 6의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0104] 로 표시될 수도 있다.

[0105] 상기 식(2)로 표시되고, m_1 및 m_2 가 1을 나타내는 구조단위를 형성하는 디에폭시 화합물(B)로는, 예를 들어, 하기 식(B-1) 내지 식(B-46)으로 표시되는 에폭시기를 2개 갖는 디글리시딜에테르, 디글리시딜에스테르를 갖는 화합물을 예시할 수 있는데, 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

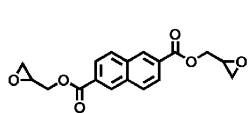
[0106] [화학식 12]



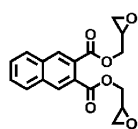
[0107]

[0108]

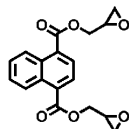
[화학식 13]



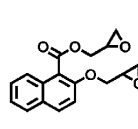
식(B-21)



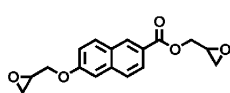
식(B-22)



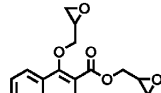
식(B-23)



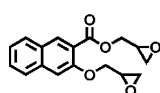
식(B-24)



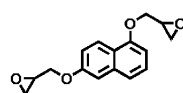
식(B-25)



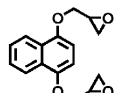
식(B-26)



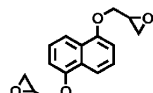
식(B-27)



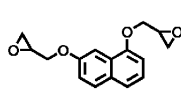
식(B-28)



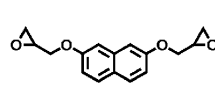
식(B-29)



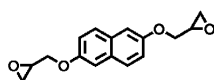
식(B-30)



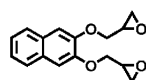
식(B-31)



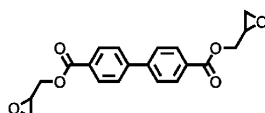
식(B-32)



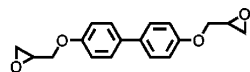
식(B-33)



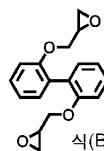
식(B-34)



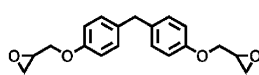
식(B-35)



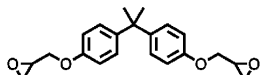
식(B-36)



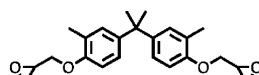
식(B-37)



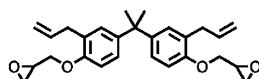
식(B-38)



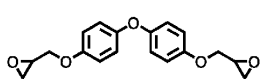
식(B-39)



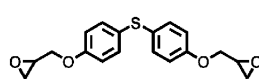
식(B-40)



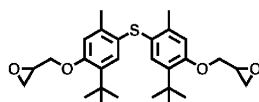
식(B-41)



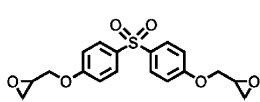
식(B-42)



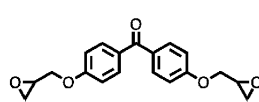
식(B-43)



식(B-44)



식(B-45)



식(B-46)

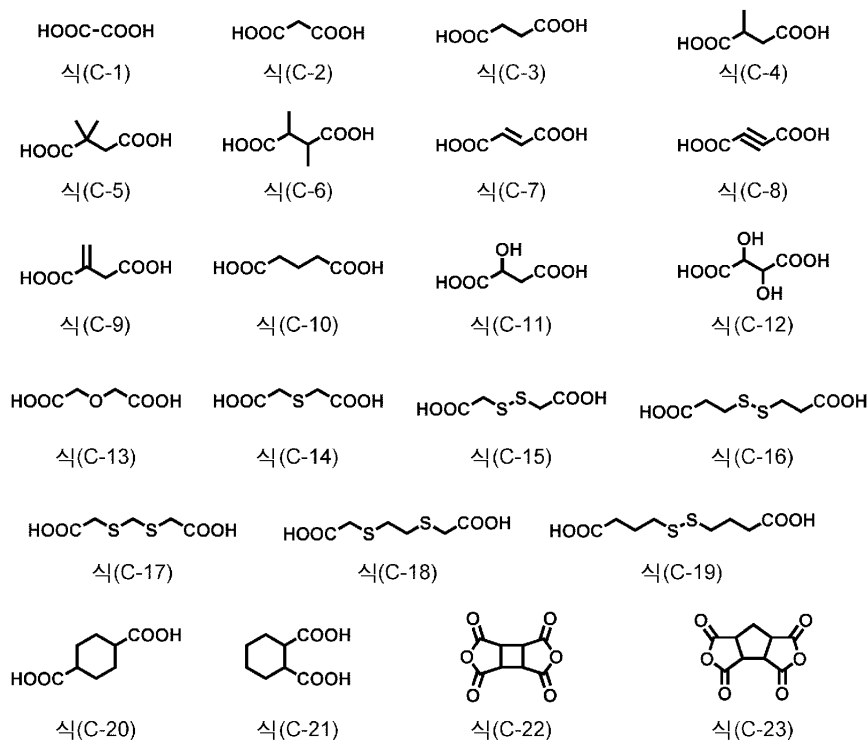
[0109]

[0110]

상기 식(2)로 표시되고, m_1 및 m_2 가 0으로 표시되는 구조단위를 형성하는 2관능 이상의 프로톤발생 화합물(C)로는, 예를 들어, 하기 식(C-1) 내지 식(C-47)로 표시되는 카르복실기, 하이드록시페닐기 또는 이미드기를 2개 갖는 화합물, 및 산이무수물을 예시할 수 있는데, 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0111]

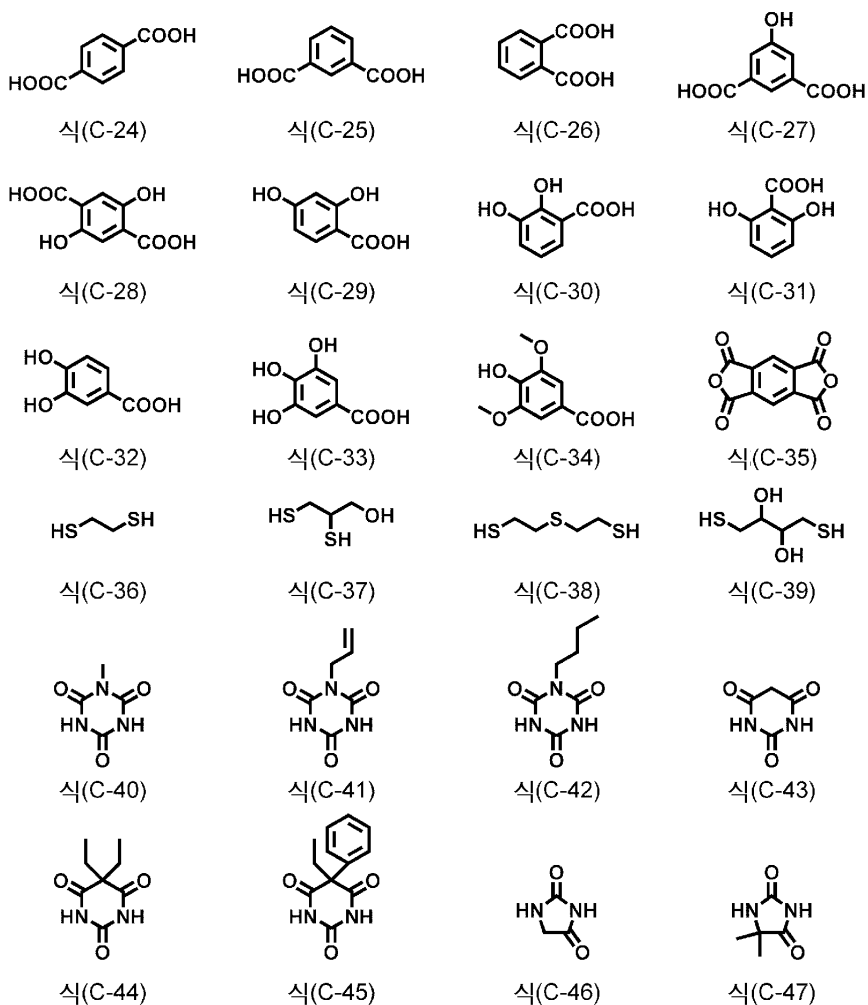
[화학식 14]



[0112]

[0113]

[화학식 15]



[0114]

[0115] 상기 중합체의 중량평균분자량은, 예를 들어 1,000~30,000이다.

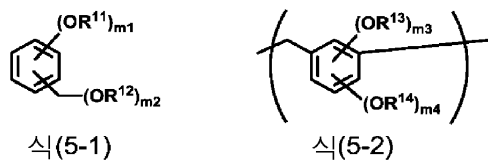
[가교제]

[0117] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물은 가교제성분을 포함할 수 있다. 그 가교제로는, 멜라민계, 치환요소계, 또는 그들의 폴리머계 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이며, 메톡시메틸화글리콜우릴, 부톡시메틸화글리콜우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 부톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메톡시메틸화티오요소, 또는 메톡시메틸화티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들의 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

[0118] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있다.

[0119] 이러한 화합물로는, 하기 식(5-1)의 부분구조를 갖는 화합물이나, 하기 식(5-2)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0120] [화학식 16]



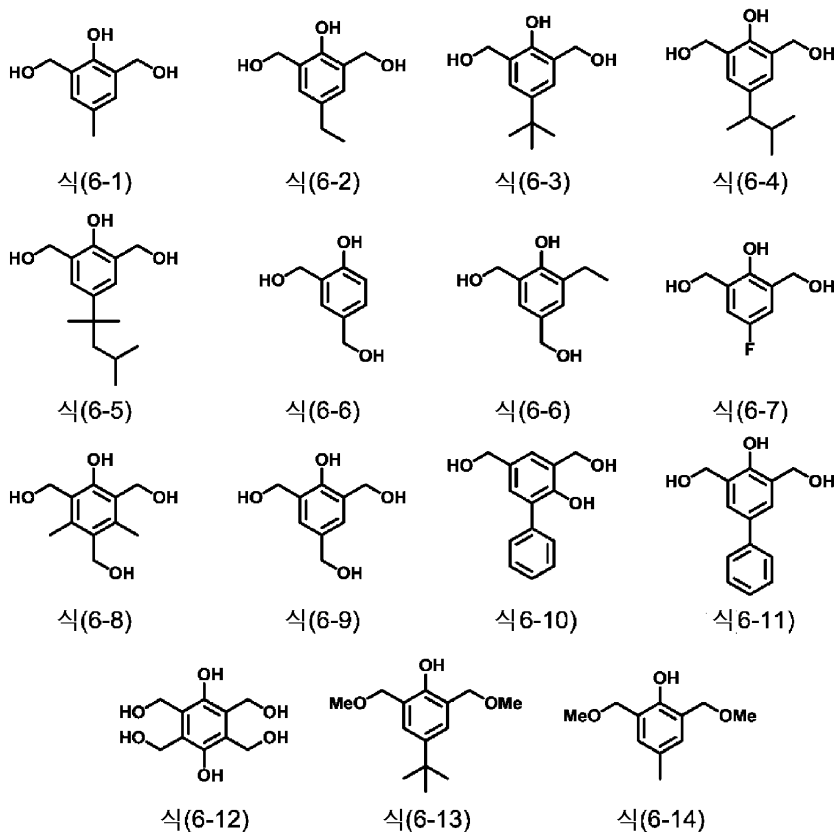
[0121]

[0122] 상기 R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, 이들 알킬기의 구체예는 상술한 바와 같다.

[0123] m₁은 1≤m₁≤6-m₂, m₂는 1≤m₂≤5, m₃은 1≤m₃≤4-m₂, m₄는 1≤m₄≤3이다.

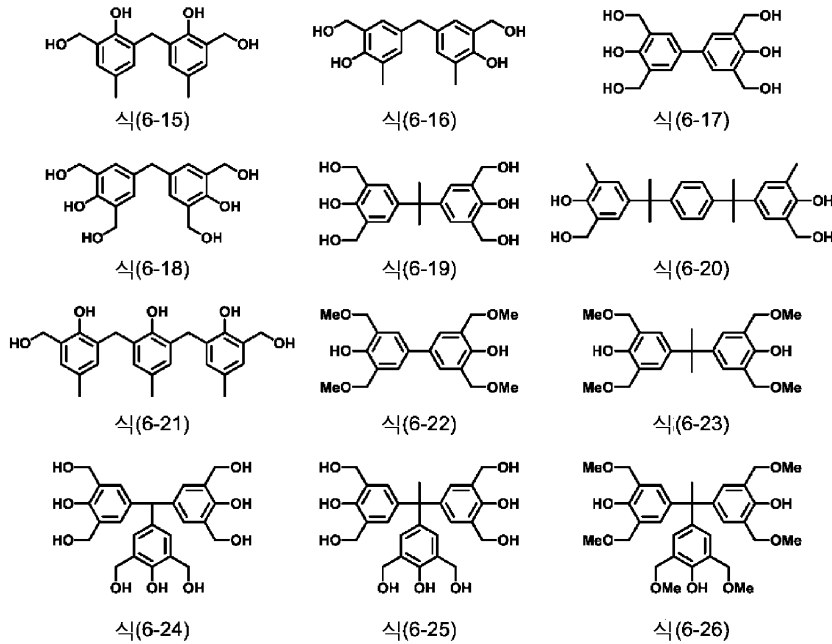
[0124] 식(5-1) 및 식(5-2)의 화합물, 폴리머, 올리고머는 이하에 예시된다.

[0125] [화학식 17]



[0126]

[0127] [화학식 18]



[0128]

[0129] 상기 화합물은 아사히유기재공업(주), 혼슈화학공업(주)의 제품으로서 입수할 수 있다. 예를 들어 상기 가교제 중에서 식(6-22)의 화합물은 아사히유기재공업(주), 상품명 TMOM-BP로서 입수할 수 있다.

[0130] 가교제의 첨가량은, 사용하는 도포용제, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변동되는데, 보호막형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 0.001 내지 80중량%, 바람직하게는 0.01 내지 50중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 40중량%이다. 이들 가교제는 자기축합에 의한 가교반응을 일으키는 경우도 있는데, 본 발명의 상기의 폴리머 중에 가교성 치환기가 존재하는 경우는, 그들 가교성 치환기와 가교반응을 일으킬 수 있다.

[0131] [가교촉매]

[0132] 본 발명의 보호막형성 조성물은, 임의성분으로서, 가교반응을 촉진시키기 위해, 가교촉매를 함유할 수 있다. 해당 가교촉매로는, 산성 화합물, 염기성 화합물에 더하여, 열에 의해 산 또는 염기가 발생하는 화합물을 이용할 수 있는데, 가교산촉매인 것이 바람직하다. 산성 화합물로는, 설폰산 화합물 또는 카르본산 화합물을 이용할 수 있고, 열에 의해 산이 발생하는 화합물로는, 열산발생제를 이용할 수 있다.

[0133] 설폰산 화합물 또는 카르본산 화합물로는, 예를 들어, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 피리디늄트리플루오로메탄설폰레이트, 피리디늄-p-톨루엔설폰레이트, 살리실산, 캠퍼설폰산, 5-설폰살리실산, 4-클로로벤젠설폰산, 4-페놀설폰산, 피리디늄-4-페놀설폰레이트, 벤젠디설폰산, 1-나프탈렌설폰산, 4-니트로벤젠설폰산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산을 들 수 있다.

[0134] 열산발생제로는, 예를 들어, K-PURE [등록상표] CXC-1612, 동 CXC-1614, 동 TAG-2172, 동 TAG-2179, 동 TAG-2678, 동 TAG2689(이상, King Industries사제), 및 SI-45, SI-60, SI-80, SI-100, SI-110, SI-150(이상, 삼신화학공업 주식회사제)을 들 수 있다.

[0135] 이들 가교촉매는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 염기성 화합물로는, 아민 화합물 또는 수산화암모늄 화합물을 이용할 수 있고, 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로는, 요소를 이용할 수 있다.

[0136] 아민 화합물로서, 예를 들어, 트리에탄올아민, 트리부탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리노말프로필아민, 트라이소프로필아민, 트리노말부틸아민, 트리-tert-부틸아민, 트리노말옥틸아민, 트라이소프로판올아민, 페닐디에탄올아민, 스테아릴디에탄올아민, 및 디아자비스클로옥탄 등의 제3급 아민, 피리딘 및 4-디메틸아미노피리딘 등의 방향족 아민을 들 수 있다. 또한, 벤질아민 및 노말부틸아민 등의 제1급 아민, 디에틸아민 및 디노말부틸아민 등의 제2급 아민도 아민 화합물로서 들 수 있다. 이들 아민 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0137] 수산화암모늄 화합물로는, 예를 들어, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암

모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄, 수산화벤질트리에틸암모늄, 수산화세틸트리메틸암모늄, 수산화페닐트리메틸암모늄, 수산화페닐트리에틸암모늄을 들 수 있다.

[0138] 또한, 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로는, 예를 들어, 아미드기, 우레탄기 또는 아지리딘기와 같은 열불안 정성기를 갖고, 가열함으로써 아민을 생성하는 화합물을 사용할 수 있다. 그 외에, 요소, 벤질트리메틸암모늄 클로라이드, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 벤질디메틸페닐암모늄클로라이드, 벤질도데실디메틸암모늄클로라이드, 벤질트리부틸암모늄클로라이드, 콜린클로라이드도 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로서 들 수 있다.

[0139] 상기 보호막형성 조성물이 가교축매를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 보호막형성 조성물의 전체고형분에 대하여, 통상 0.0001 내지 20중량%, 바람직하게는 0.01 내지 15중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10질량%이다.

[0140] [계면활성제]

[0141] 본 발명의 보호막형성 조성물은, 임의성분으로서, 반도체기판에 대한 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 함유할 수 있다. 상기 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌도닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱〔등록상표〕 EF301, 동 EF303, 동 EF352(미쯔비시 머테리얼전자화학 주식회사제), 메가팍〔등록상표〕 F171, 동 F173, 동 R-30, 동 R-40, 동 R-40-LM(DIC 주식회사제), 플루오라드 FC430, 동 FC431(스미토모쓰리엠 주식회사제), 아사히가드〔등록상표〕 AG710, 서플론〔등록상표〕 S-382, 동 SC101, 동 SC102, 동 SC103, 동 SC104, 동 SC105, 동 SC106(아사히글라스 주식회사제)등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산폴리머 KP341(신에쓰화학공업 주식회사제)을 들 수 있다. 이들 계면활성제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 상기 보호막형성 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 보호막형성 조성물의 전체고형분에 대하여, 통상 0.0001 내지 10중량%, 바람직하게는 0.01 내지 5중량%이다.

[0142] [용매]

[0143] 본 발명의 보호막형성 조성물은, 상기 각 성분을, 유기용제에 용해시킴으로써 조제할 수 있고, 균일한 용액상태로 이용된다.

[0144] 본 발명에 따른 보호막형성 조성물의 용매로는, 상기 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 이상 포함하는 화합물, 또는 그의 중합체를 용해할 수 있는 용매이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 보호막형성 조성물은 균일한 용액상태로 이용되는 것이므로, 그 도포성능을 고려하면, 리소그래피 공정에 일반적으로 사용되는 용매를 병용하는 것이 주장된다.

[0145] 상기 유기용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 시클로헥탄온, 4-메틸-2-펜탄올, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 2-하이드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산2-하이드록시에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헥탄온, 메톡시시클로펜탄, 아니솔, γ-부티로락톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 및 N,N-디메틸아세트아미드를 들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0146] 이들 용매 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0147] [기타 성분]

- [0148] 본 발명의 보호막형성 조성물에는, 흡광제, 레올로지조정제, 접착보조제 등을 첨가할 수 있다. 레올로지조정제는, 보호막형성 조성물의 유동성을 향상시키기에 유효하다. 접착보조제는, 반도체기판 또는 레지스트와 하층막의 밀착성을 향상시키기에 유효하다.
- [0149] 흡광제로는 예를 들어, 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC출판)이나 「염료편람」(유기합성화학협회편)에 기재된 시판의 흡광제, 예를 들어, C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 및 124; C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 및 73; C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 및 210; C.I. Disperse Violet 43; C.I. Disperse Blue 96; C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 및 163; C.I. Solvent Orange 2 및 45; C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 및 49; C.I. Pigment Green 10; C.I. Pigment Brown 2 등을 호적하게 이용할 수 있다.
- [0150] 상기 흡광제는 통상, 보호막형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하의 비율로 배합된다.
- [0151] 레올로지조정제는, 주로 보호막형성 조성물의 유동성을 향상시키고, 특히 베이킹공정에 있어서, 레지스트 하층막의 막두께균일성의 향상이나 홀 내부에의 보호막형성 조성물의 충전성을 높일 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산유도체, 디노말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트, 옥틸데실아디페이트 등의 아디프산유도체, 디노말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말레이트 등의 말레산유도체, 메틸올리에이트, 부틸올리에이트, 테트라하이드로푸르푸릴올리에이트 등의 올레산유도체, 또는 노말부틸스테아레이트, 글리세릴스테아레이트 등의 스테아르산유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지조정제는, 보호막형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 30질량% 미만의 비율로 배합된다.
- [0152] 접착보조제는, 주로 기판 혹은 레지스트와 보호막형성 조성물의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리하지 않도록 하는 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸메틸올클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸메틸올에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류, 메틸올트리클로로실란, γ-클로로프로필트리메톡시실란, γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 실란류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸, 메르캅토피리미딘 등의 복소환식 화합물이나, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소, 또는 티오요소 화합물을 들 수 있다. 이들 접착보조제는, 보호막형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만의 비율로 배합된다.
- [0153] [보호막형성 조성물]
- [0154] 본 발명에 따른 보호막형성 조성물의 고형분은 통상 0.1 내지 70질량%, 바람직하게는 0.1 내지 60질량%로 한다. 고형분은 보호막형성 조성물로부터 용매를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 있어서의 폴리머의 비율은, 1 내지 100질량%, 1 내지 99.9질량%, 50 내지 99.9질량%, 50 내지 95질량%, 50 내지 90질량%의 순으로 바람직하다.
- [0155] [레지스트패턴부착 기판 및 반도체장치의 제조방법]
- [0156] 이하, 본 발명에 따른 보호막형성 조성물을 이용한 레지스트패턴부착 기판의 제조방법 및 반도체장치의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0157] 본 발명에 따른 레지스트패턴부착 기판은, 상기한 보호막형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.
- [0158] 본 발명의 보호막형성 조성물이 도포되는 반도체기판으로는, 예를 들어, 실리콘웨이퍼, 게르마늄웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물반도체웨이퍼를 들 수 있다.
- [0159] 표면에 무기막이 형성된 반도체기판을 이용하는 경우, 해당 무기막은, 예를 들어, ALD(원자층퇴적)법, CVD(화학기상퇴적)법, 반응성 스퍼터법, 이온플레이팅법, 진공증착법, 스펀코팅법(스핀온글라스: SOG)에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, 산질화규소막, BPSG(Boro-Phospho

Silicate Glass)막, 질화티탄막, 산질화티탄막, 질화텅스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다.

[0160] 이러한 반도체기판 상에, 스핀너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 보호막형성 조성물을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이킹함으로써 보호막을 형성한다. 베이킹조건으로는, 베이킹온도 100℃ 내지 400℃, 베이킹시간 0.3분 내지 60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 베이킹온도 120℃ 내지 350℃, 베이킹시간 0.5분 내지 30분간, 보다 바람직하게는, 베이킹온도 150℃ 내지 300℃, 베이킹시간 0.8분 내지 10분간이다. 형성되는 보호막의 막두께로는, 예를 들어 0.001 μm 내지 10 μm , 바람직하게는 0.002 μm 내지 1 μm , 보다 바람직하게는 0.005 μm 내지 0.5 μm 이다. 베이킹시의 온도가, 상기 범위보다 낮은 경우에는 가교가 불충분해지고, 형성되는 보호막의, 레지스트용제 또는 염기성 과산화수소수용액에 대한 내성이 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 한편, 베이킹시의 온도가 상기 범위보다 높은 경우는, 보호막이 열에 의해 분해되는 경우가 있다.

[0161] 노광은, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 행해지고, 예를 들어, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저, EUV(극단자외선) 또는 EB(전자선)가 사용된다. 현상에는 알칼리현상액이 이용되고, 현상온도 5℃ 내지 50℃, 현상시간 10초 내지 300초로부터 적당히 선택된다. 알칼리현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 콜린이다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리현상액을 대신하여, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토레지스트의 알칼리용해속도가 향상되지 않은 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다.

[0162] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 상기 보호막을 드라이에칭한다. 그 때, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있는 경우, 그 무기막의 표면을 노출시키고, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있지 않은 경우, 그 반도체기판의 표면을 노출시킨다.

[0163] 나아가, 드라이에칭 후의 보호막(그 보호막 상에 레지스트패턴이 잔존해 있는 경우, 그 레지스트패턴도)도 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용하여 웨트에칭함으로써, 원하는 패턴이 형성된다.

[0164] 반도체용 웨트에칭액으로는, 반도체용 웨이퍼를 에칭가공하기 위한 일반적인 약액을 사용할 수 있고, 예를 들어 산성을 나타내는 물질, 염기성을 나타내는 물질 모두 사용할 수 있다.

[0165] 산성을 나타내는 물질로는, 예를 들어 과산화수소, 불산, 불화암모늄, 산성불화암모늄, 불화수소암모늄, 버퍼드 불산, 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 혼합액을 들 수 있다.

[0166] 염기성을 나타내는 물질로는, 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 시안화나트륨, 시안화칼륨, 트리에탄올아민 등의 유기아민과 과산화수소수를 혼합하고, pH를 염기성으로 한, 염기성 과산화수소수를 들 수 있다. 구체적으로는, SC-1(암모니아-과산화수소용액)을 들 수 있다. 그 외에, pH를 염기성으로 할 수 있는 것, 예를 들어, 요소와 과산화수소수를 혼합하고, 가열에 의해 요소의 열분해를 일으킴으로써 암모니아를 발생시키고, 최종적으로 pH를 염기성으로 하는 것도, 웨트에칭의 약액으로서 사용할 수 있다.

[0167] 이들 중에서도, 산성 과산화수소수 또는 염기성 과산화수소수인 것이 바람직하다.

[0168] 이들 약액은, 계면활성제 등의 첨가제가 포함되어 있을 수도 있다.

[0169] 반도체용 웨트에칭액의 사용온도는 25℃ 내지 90℃인 것이 바람직하고, 40℃ 내지 80℃인 것이 더욱 바람직하다. 웨트에칭시간으로는, 0.5분 내지 30분인 것이 바람직하고, 1분 내지 20분인 것이 더욱 바람직하다.

[0170] 실시예

[0171] 다음에 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0172] 하기 합성예에서 얻어진 폴리머의 중량평균분자량의 측정에 이용한 장치 등을 나타낸다.

[0173] 장치: 토소 주식회사제 HLC-8320GPC

[0174] GPC칼럼: Shodex [등록상표] · Asahipak [등록상표] (쇼와덴코(주))

[0175] 칼럼온도: 40℃

[0176] 유량: 0.35mL/분

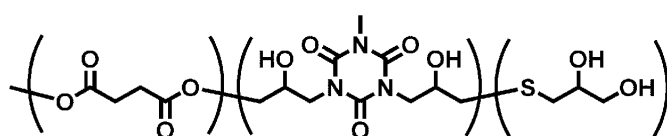
[0177] 용리액: 테트라하이드로푸란(THF)

[0178] 표준시료: 폴리스티렌(토소 주식회사)

[0179] <실시예 1>

[0180] 메틸이소시아눌산디글리시딜(제품명: MeDGIC, 시코쿠화학공업 주식회사제, 49.2중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 13.00g, 석신산 2.36g, 1-티오글리세롤 1.08g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.64g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 35.27g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-1)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 1400이었다.

[0181] [화학식 19]



식(D-1)

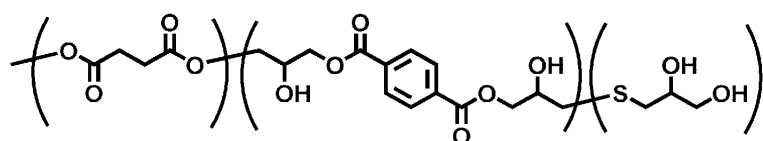
[0182]

[0183] 상기 식(D-1)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.3중량%) 4.26g, 가교제로서 3,3', 5,5' -테트라키스(메톡시메틸)-4,4' -디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.67g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0184] <실시예 2>

[0185] 테레프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 데나콜 EX-711, 나가세캠텍스 주식회사제) 8.00g, 석신산 2.61g, 1-티오글리세롤 1.19g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.70g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50.01g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-2)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 3700이었다.

[0186] [화학식 20]



식(D-2)

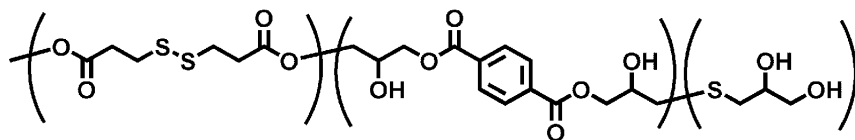
[0187]

[0188] 상기 식(D-2)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.6중량%) 4.45g, 가교제로서 3,3', 5,5' -테트라키스(메톡시메틸)-4,4' -디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.48g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0189] <실시예 3>

[0190] 테레프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 데나콜 EX-711, 나가세캠텍스 주식회사제) 7.00g, 3,3' -디티오프로피온산 4.06g, 1-티오글리세롤 1.04g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 50.06g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 24시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-3)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 4300이었다.

[0191] [화학식 21]



식(D-3)

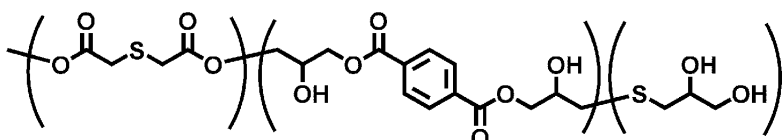
[0192]

[0193] 상기 식(D-3)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 15.2중량%) 4.85g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.08g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0194] <실시예 4>

[0195] 테레프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 데나콜 EX-711, 나가세켄텍스 주식회사제) 8.00g, 2,2'-티오디글리콜산 3.31g, 1-티오글리세롤 1.19g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.47g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 51.90g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 24시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-4)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 2700이었다.

[0196] [화학식 22]



식(D-4)

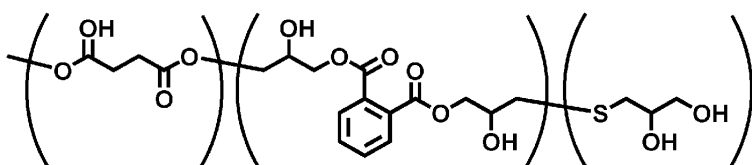
[0197]

[0198] 상기 식(D-4)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.6중량%) 4.43g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.50g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0199] <실시예 5>

[0200] 프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 데나콜 EX-721, 나가세켄텍스 주식회사제) 8.00g, 석신산 2.47g, 1-티오글리세롤 1.13g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.66g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 49.03g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-5)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 2100이었다.

[0201] [화학식 23]



식(D-5)

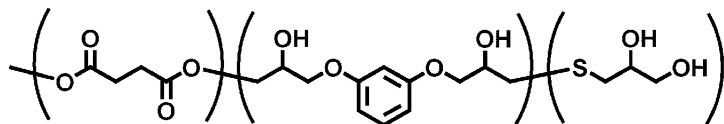
[0202]

[0203] 상기 식(D-5)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.1중량%) 4.58g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.35g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0204] <실시예 6>

[0205] 레조르시놀디글리시딜에테르(제품명: 데나콜 EX-201-IM, 나가세캠텍스 주식회사제, 50.0중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 14.00g, 석신산 2.84g, 1-티오글리세롤 1.30g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.76g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 40.59g를 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-6)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 3600이었다.

[0206] [화학식 24]



식(D-6)

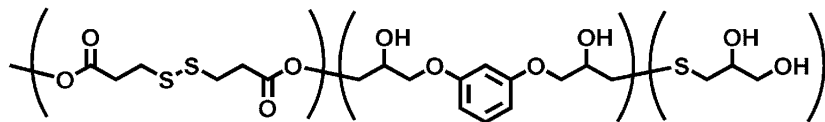
[0207]

[0208] 상기 식(D-6)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.2중량%) 4.54g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤질설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.38g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g를 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0209] <실시예 7>

[0210] 레조르시놀디글리시딜에테르(제품명: 데나콜 EX-201-IM, 나가세캠텍스 주식회사제, 50.0중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 12.00g, 3,3'-디티오프로피온산 4.33g, 1-티오글리세롤 1.11g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.44g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 41.51g를 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-7)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 4700이었다.

[0211] [화학식 25]



식(D-7)

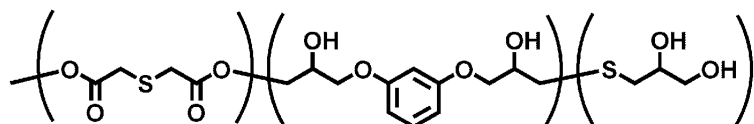
[0212]

[0213] 상기 식(D-7)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.1중량%) 4.57g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤질설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.36g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g를 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0214] <실시예 8>

[0215] 레조르시놀디글리시딜에테르(제품명: 데나콜 EX-201-IM, 나가세캠텍스 주식회사제, 50.0중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 13.00g, 2,2'-티오디글리콜산 3.35g, 1-티오글리세롤 1.21g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.47g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 39.61g를 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(D-8)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 1900이었다.

[0216] [화학식 26]



식(D-8)

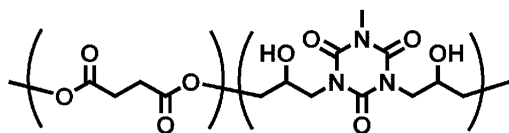
[0217]

[0218] 상기 식(D-8)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.6중량%) 4.45g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.48g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0219] <비교예 1>

[0220] 메틸이소시아눌산디글리시딜(제품명: MeDGIC, 시코쿠화성공업 주식회사제, 49.2중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 10.00g, 석신산 2.72g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.49g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 27.44g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-1)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 1400이었다.

[0221] [화학식 27]



식(E-1)

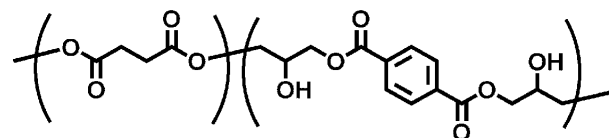
[0222]

[0223] 상기 식(E-1)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.5중량%) 4.21g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.15g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.72g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.91g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0224] <비교예 2>

[0225] 테레프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 테나콜 EX-711, 나가세켄텍스 주식회사제) 10.00g, 석신산 4.89g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.64g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 62.11g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-2)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 3100이었다.

[0226] [화학식 28]



식(E-2)

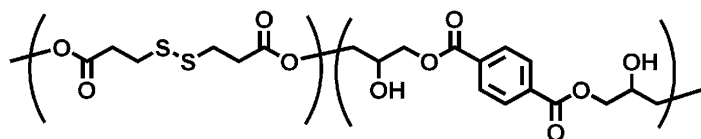
[0227]

[0228] 상기 식(E-2)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.3중량%) 4.03g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.91g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0229] <비교예 3>

[0230] 테레프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 테나콜 EX-711, 나가세켄텍스 주식회사제) 10.00g, 3,3'-디티오프로피온산 8.70g, 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.31g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 107.76g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 24시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-3)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 3200이었다.

[0231] [화학식 29]



식(E-3)

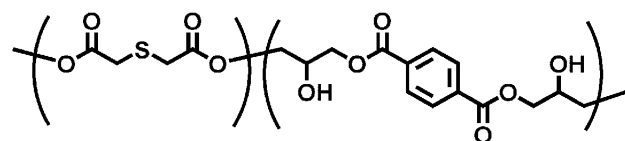
[0232]

[0233] 상기 식(E-3)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.2중량%) 4.04g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.89g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0234] <비교예 4>

[0235] 테레프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 테나콜 EX-711, 나가세켄텍스 주식회사제) 10.00g, 2,2'-티오디글리콜산 6.21g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.64g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 67.42g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-4)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 2700이었다.

[0236] [화학식 30]



식(E-4)

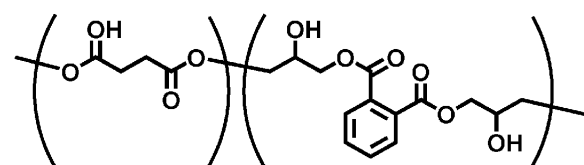
[0237]

[0238] 상기 식(E-4)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.7중량%) 3.93g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 14.00g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0239] <비교예 5>

[0240] 프탈산디글리시딜에스테르(제품명: 테나콜 EX-721, 나가세켄텍스 주식회사제) 10.00g, 석신산 4.62g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.61g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 60.91g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 27시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-5)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 1900이었다.

[0241] [화학식 31]



식(E-5)

[0242]

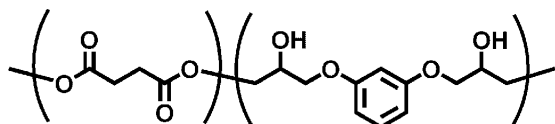
[0243] 상기 식(E-5)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.1중량%) 4.07g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리

디늄-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.87g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0244] <비교예 6>

[0245] 레조르시놀디글리시딜에테르(제품명: 테나콜 EX-201-IM, 나가세켄텍스 주식회사제) 10.00g, 석신산 6.09g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.80g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 67.55g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 27시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-6)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 3000이었다.

[0246] [화학식 32]



식(E-6)

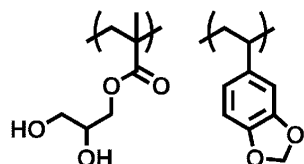
[0247]

[0248] 상기 식(E-6)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.7중량%) 3.93g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리디늄-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.94g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0249] <비교예 7>

[0250] 글리시딜메타크릴레이트 5.00g, 5-비닐벤조[d][1,3]디옥솔(Cool Pharm LTD.제) 5.21g, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.58g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 34.53g의 용액을 적하깔때기에 첨가하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 8.63g을 첨가한 반응플라스크 중에 질소분위기하, 100℃에서 적하시키고, 20시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-7)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 9000이었다.

[0251] [화학식 33]



식(E-7)

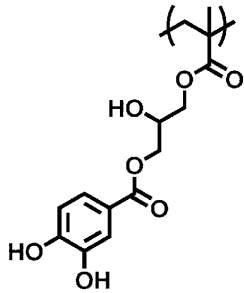
[0252]

[0253] 상기 식(E-7)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 16.1중량%) 4.06g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리디늄-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.87g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g을 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0254] <비교예 8>

[0255] 글리시딜메타크릴레이트 16.00g, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 4.53g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 65.68g의 용액을 적하깔때기에 첨가하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 16.48g을 첨가한 반응플라스크 중에 질소분위기하, 100℃에서 적하시키고, 13시간 가열교반하였다. 얻어진 용액 30.00g(에폭시가 676g/eq)에, 3,4-디하이드록시안식향산 5.31g, 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.20g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 17.89g을 첨가하고, 질소분위기하, 20시간 가열환류교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(E-8)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 24400이었다.

[0256] [화학식 34]



[0257] 식(E-8)

[0258] 상기 식(E-8)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 19.5중량%) 3.36g, 가교제로서 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업 주식회사제) 0.13g, 가교촉매로서 피리딘-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제로서 불소계 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC 주식회사제) 0.001g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 14.58g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.92g를 첨가하여, 보호막형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0259] [레지스트용제내성 시험]

[0260] 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 8에서 조제된 보호막형성 조성물의 각각을 스핀코터로 실리콘 웨이퍼 상에 도포(스핀코트)하였다. 도포 후의 실리콘웨이퍼를 핫플레이트 상에서 250℃, 1분간 가열하고, 막두께 100nm의 피막(보호막)을 형성하였다. 다음에, 보호막의 레지스트용제내성을 확인하기 위해, 보호막형성 후의 실리콘웨이퍼를, 프로필렌글리콜모노메틸에테르와 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 중량비 7대3으로 혼합한 용제에 1분간 침지하고, 스핀드라이 후에 100℃, 30초간 베이킹하였다. 혼합용제를 침지하기 전후의 보호막의 막두께를 광간섭막두께계(제품명: 나노스펙 6100, 나노메트릭스·재팬 주식회사제)로 측정하였다.

[0261] 레지스트용제내성의 평가는, ((용제침지 전의 막두께)-(용제침지 후의 막두께))÷용제침지 전의 막두께×100의 계산식으로부터, 용제침지에 의해 제거된 보호막의 막두께감소율(%)을 산출, 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 한편, 막두께감소율이 약 1% 이하이면 충분한 레지스트용제내성을 갖는다고 할 수 있다.

[0262]

[표 1]

표 1

실시예	막두께감소율
실시예 1	0. 0%
실시예 2	0. 0%
실시예 3	0. 2%
실시예 4	0. 0%
실시예 5	-0. 4%
실시예 6	-0. 1%
실시예 7	0. 0%
실시예 8	0. 1%
비교예 1	0. 2%
비교예 2	0. 2%
비교예 3	0. 0%
비교예 4	0. 0%
비교예 5	0. 1%
비교예 6	0. 1%
비교예 7	0. 0%
비교예 8	0. 0%

[0263]

[0264]

상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 8의 보호막형성 조성물은 레지스트용제에 침지 후에도 막두께변화가 매우 작았다. 따라서, 실시예 1 내지 실시예 8의 보호막형성 조성물은 보호막으로서 기능하기에 충분한 레지스트용제내성을 갖고 있다.

[0265]

[염기성 과산화수소수에의 내성 시험]

[0266]

염기성 과산화수소수에의 내성평가로서, 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 8에서 조제된 보호막형성 조성물의 각각을 50nm 막두께의 질화티탄(TiN)증착기판에 도포하고, 250℃, 1분간 가열함으로써, 막두께 100nm가 되도록 보호막을 성막하였다. 다음에, 28% 암모니아수, 33% 과산화수소, 물을 각각 중량비 1대1대2가 되도록 혼합하여, 염기성 과산화수소수를 조제하였다. 상기의 보호막형성 조성물을 도포한 TiN증착기판을 50℃로 가온한 이 염기성 과산화수소수 중에 침지하고, 침지 직후로부터 보호막이 기판으로부터 박리할 때까지의 시간(박리시간)을 측정하였다. 염기성 과산화수소수에의 내성 시험의 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 박리시간이 길어질수록, 염기성 과산화수소수를 이용한 웨트에칭액에의 내성이 높다고 할 수 있다.

[0267]

[산성 과산화수소수에의 내성 시험]

[0268] 산성 과산화수소수에의 내성 평가로서, 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 1 내지 비교예 8에서 조제된 보호막 형성 조성물의 각각을 50nm 막두께의 TiN증착기판에 도포하고, 250℃, 1분간 가열함으로써, 막두께 100nm가 되도록 보호막을 성막하였다. 다음에, 85% 인산, 물을 각각 중량비 1대1이 되도록 혼합하고, 산성 과산화수소수를 조제하였다. 상기의 보호막형성 조성물을 도포한 TiN증착기판을 60℃로 가온한 이 산성 과산화수소수 중에 침지하고, 침지 직후로부터 보호막이 기판으로부터 박리할 때까지의 시간(박리시간)을 측정하였다. 산성 과산화수소수에의 내성 시험의 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 박리시간이 길어질수록, 산성 과산화수소수를 이용한 웨트에칭액에의 내성이 높다고 할 수 있다.

[0269] [표 2]

표 2

실시예	보호막의 박리시간 (염기성 과산화수소수)	보호막의 박리시간 (산성 과산화수소수)
실시예 1	1 0 6 초	-
비교예 1	4 1 초	-
실시예 2	1 3 5 초	1 0 분 이상
비교예 2	9 2 초	5 ~ 1 0 분
실시예 3	1 0 7 초	-
비교예 3	5 1 초	-
실시예 4	8 7 초	1 0 분 이상
비교예 4	5 8 초	5 ~ 1 0 분
실시예 5	9 3 초	-
비교예 5	5 7 초	-
실시예 6	2 3 6 초	-
비교예 6	1 3 9 초	-
실시예 7	1 6 9 초	5 분 이하
실시예 8	1 4 4 초	5 ~ 1 0 분
비교예 7	2 9 1 초	1 0 분 이상
비교예 8	6 0 0 초 이상	1 0 분 이상

[0270]

[0271] 상기의 결과로부터, 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조를, 말단에 갖는 중합체를 이용한 실시예 1과 그러한 중합체를 이용하고 있지 않은 비교예 1을 비교한 경우, 실시예 1이 염기성 과산화수소수에 대한 보호막의 박리시간이 길었다. 마찬가지로 실시예 2와 비교예 2, 실시예 3과 비교예 3, 실시예 4와 비교예 4, 실시예 5와 비교예 5, 실시예 6과 비교예 6을 비교한 경우, 각 실시예가 염기성 과산화수소수나 산성 과산화수소수에 대한 보호막의 박리시간이 길었다.

[0272] 즉, 실시예 1 내지 실시예 6의 결과로부터, 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 구조를, 말단에 갖는 중합체를 선택, 채용함으로써, 그러한 중합체를 선택, 채용하지 않은 비교예 1 내지 비교예 6과 비교하여 염기성 과산화수소수 혹은 산성 과산화수소수 혹은 그 양방을 이용한 웨트에칭액에 대하여 양호한 내성을 얻을 수 있었다.

[0273] 또한, 실시예 7 내지 실시예 8은, 비교예 1 내지 비교예 6과 비교하여, 염기성 과산화수소수 혹은 산성 과산화수소수 또는 그 양방을 이용한 웨트에칭액에 대하여 양호한 내성을 나타낸다고 할 수 있다. 따라서, 실시예 1 내지 실시예 8은, 비교예 1 내지 6과 비교하여, 염기성 과산화수소수 혹은 산성 과산화수소수 혹은 그 양방에 대하여, 양호한 약액내성을 나타내는 점에서, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막으로서 유용하다.

[0274] [에칭선택비의 평가]

[0275] 에칭선택비의 평가로서, 상기의 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 7 내지 비교예 8에서 조제된 보호막형성 조성물의 각각을 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 250℃, 1분간 가열함으로써, 막두께 100nm가 되도록 보호막을 성막하였다. 다음에, 성막한 보호막과 반도체리소그래피용 레지스트 하층막(제품명: ARC(등록상표) 29A, 닛산화학주식회사제)을 드라이에칭장치(제품명: RIE-10NR, 삼코 주식회사제)를 이용하여, 질소가스에 의한 드라이에칭을 행함으로써, 보호막의 드라이에칭속도의 비(드라이에칭속도의 선택비)를 측정하였다. 에칭선택비의 측정결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 에칭선택비가 커질수록, 드라이에칭속도가 빠르다고 할 수 있다.

[0276] [패턴기판 상에서의 평탄화성 시험]

[0277] 패턴기판 상에서의 평탄화성 시험으로서, 막두께 5nm로 TiN을 증착한 깊이 200nm, 트렌치폭 50nm를 갖는 실리콘기판에, 실시예 1 내지 실시예 8 및 비교예 7 내지 비교예 8에서 조제된 보호막형성 조성물을 도포하고, 250℃, 1분간 가열하였다. 한편, 보호막형성 조성물은 실리콘웨이퍼 상에서 250℃, 1분간 가열했을 때에 막두께 100nm가 되도록 조제하였다. 패턴기판 상에 보호막을 성막 후, 피치 100nm의 텐스패턴에어리어와 패턴이 형성되어 있지 않은 오픈에어리어에 있어서의 막두께를 주사형 전자현미경(제품명: S-4800, 히다찌하이테크놀로지스사제)을 이용하여 관찰하고, 텐스에어리어와 오픈에어리어의 막두께의 차(막두께바이어스)를 측정하였다. 막두께바이어스의 측정결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 막두께바이어스가 작아질수록, 텐스에어리어와 오픈에어리어의 막두께차가 작아지므로, 패턴을 갖는 하지기판 상에서 보다 고평탄하게 도포가능하다고 할 수 있다.

[0278] [표 3]

표 3

실시예	에칭선택비 (ARC (등록상표) 29A비)	막두께바이어스 (텐스/오픈)
실시예 1	1. 4 0	8 n m
실시예 2	0. 9 7	8 n m
실시예 3	1. 0 1	3 2 n m
실시예 4	0. 9 9	2 0 n m
실시예 5	0. 9 2	2 2 n m
실시예 6	0. 9 1	5 4 n m
실시예 7	0. 9 5	5 6 n m
실시예 8	0. 9 8	3 0 n m
비교예 7	0. 6 5	8 1 n m
비교예 8	0. 7 8	8 1 n m

[0279]

[0280] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 8은, 비교예 7 내지 비교예 8과 비교하여 드라이에칭선택비가 높으므로, 드라이에칭속도가 빠르다고 할 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 8은, 보호막을 제거하기 위해 필요한 드라이에칭시간을 단축할 수 있는 점에서, 하지기판에의 데미지를 저감할 수 있으므로 유용하다.

[0281] 또한, 실시예 1 내지 실시예 8은, 비교예 7 내지 비교예 8과 비교하여 텐스에어리어와 오픈에어리어의 막두께차(막두께바이어스)가 작고, 패턴을 갖는 하지기판 상에서 보다 평탄하게 성막하는 것이 가능하다고 할 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 8은, 패턴을 갖는 하지기판에서 막두께의 불균일성이 발생하기 어렵고, 원하는 에칭시간으로 일정량의 보호막을 균일하게 제거할 수 있으므로 유용하다.

[0282] 즉, 실시예 1 내지 실시예 8은, 비교예 1 내지 비교예 6보다도 염기성 과산화수소수 또는 산성 과산화수소수 또는 그 양방을 이용한 반도체용 웨트에칭액에의 내성이 우수하고, 비교예 7 내지 8보다도 에칭속도가 빠르고, 패턴을 갖는 하지기판 상에 평탄하게 도포할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 고웨트에칭액내성, 고에칭속도, 고평탄화성을 겸비하는 보호막형성 조성물을 제공할 수 있다.

[0283] 산업상 이용가능성

[0284] 본 발명에 따른 보호막형성 조성물은, 기판가공에 웨트에칭액을 적용할 때에 내성이 우수하고, 고드라이에칭속도를 가지므로, 기판가공이 용이하며, 단차기판에 도포한 경우 평탄화성이 우수한 보호막을 제공하는 것이다.