



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042500  
(43) 공개일자 2017년04월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/11 (2006.01) C08G 14/06 (2006.01)  
C08G 8/24 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
G03F 7/11 (2013.01)  
C08G 14/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7032229
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월04일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년11월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/072081
- (87) 국제공개번호 WO 2016/021594  
국제공개일자 2016년02월11일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2014-162367 2014년08월08일 일본(JP)

- (71) 출원인  
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤  
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1
- (72) 발명자  
니시마키, 히로카즈  
일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤  
재료 과학 연구소내  
사카모토, 리키마루  
일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키가이샤  
재료 과학 연구소내  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인씨엔에스

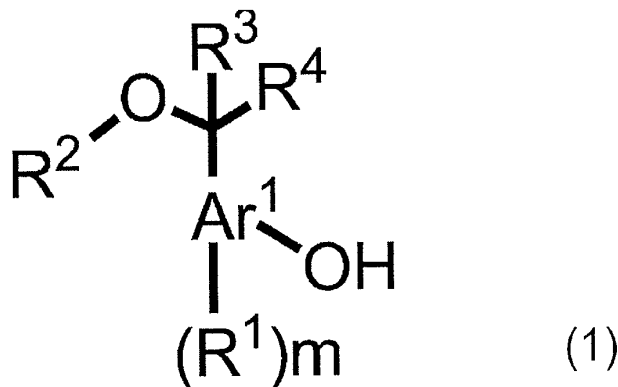
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 방향족 메틸을 화합물이 반응된 노블락 수지를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물

(57) 요약

[과제] 양호한 도포성막성을 발현하기 위한 레지스트용제(리소그래피에 이용되는 용제)에 대한 높은 용해성과 레지스트에 비해 작은 드라이에칭 속도의 선택비를 가지는 리소그래피용 레지스트 하층막을 제공한다.

[해결수단] 방향족 화합물(A)의 방향족환과 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)와의 반응에 의해 얻어지는 구조체(C)를 포함하는 노블락 수지를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물. 방향족 화합물(A)가 노블락 수지에 포함되는 구조체(C)를 구성하기 위한 성분이다. 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)가 식(1):



로 표시된다. 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)가 2-하이드록시벤질알코올, 4-하이드록시벤질알코올, 또는 2,6-디-tert-부틸-4-하이드록시메틸페놀이다.

(52) CPC특허분류

*C08G 8/24* (2013.01)

*G03F 7/26* (2013.01)

(72) 발명자

**하시모토, 케이스케**

일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사  
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 재  
료 과학 연구소내

**엔도, 타카후미**

일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 후추-마치, 사  
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 재  
료 과학 연구소내

---

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 화합물(A)의 방향족환과 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)와의 반응에 의해 얻어지는 구조체(C)를 포함하는 노볼락 수지를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

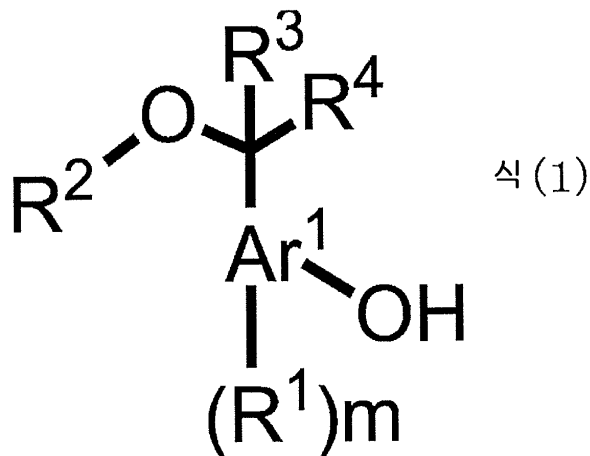
상기 방향족 화합물(A)가 노볼락 수지에 포함되는 구조체(C)를 구성하기 위한 성분인 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)가 식(1):

[화학식 1]



(식(1) 중, Ar<sup>1</sup>은 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기를 나타내고, R<sup>1</sup>은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 10의 알키닐기, 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 카르복실기, 아세틸기, 헬로게노메틸기, -Y-Z기, 할로겐원자, 또는 이들의 조합을 나타낸다. Y는 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 또는 에스테르기를 나타내고, Z는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 시아노기, 또는 알킬아미노기를 나타낸다. m은 0 내지 (4+2n)의 정수이고, n은 아릴기 Ar<sup>1</sup>이 가지는 벤젠환의 축합도를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)가 2-하이드록시벤질알코올, 4-하이드록시벤질알코올, 또는

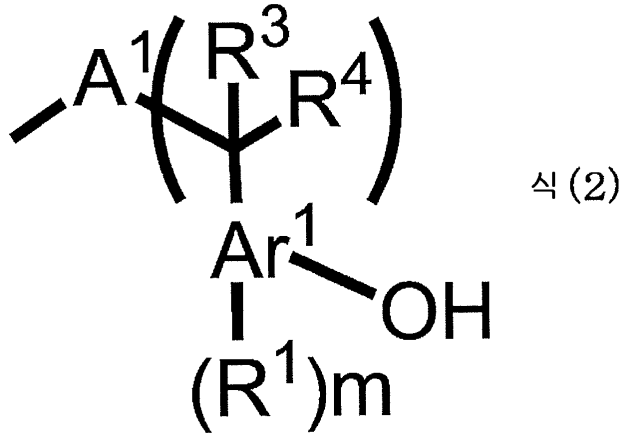
2,6-디-tert-부틸-4-하이드록시메틸페놀인 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구조체(C)가 식(2):

[화학식 2]



(식(2) 중, Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 m은 식(1)과 동일하고, A<sup>1</sup>은 방향족 화합물(A)의 방향족환 또는 노볼락 수지의 방향족환이다.)로 표시되는 구조를 가지는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방향족 화합물(A)가 방향족 아민 또는 페놀성 하이드록시기 함유 화합물인 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 노볼락 수지가, 방향족 아민 또는 페놀성 하이드록시기 함유 화합물과, 알데하이드 또는 케톤과의 반응에 의해 생성된 수지인 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 방향족 아민이, 페닐인돌 또는 페닐나프틸아민인 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 페놀성 하이드록시기 함유 화합물이 페놀, 디하이드록시벤젠, 트리하이드록시벤젠, 하이드록시나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌, 트리하이드록시나프탈렌, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 또는 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄인 레지스트 하층막 형성 조성물.

물.

**청구항 10**

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 알데하이드가, 나프토알데하이드 또는 피렌카르복시알데하이드인 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,  
용제를 추가로 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,  
산 및/또는 산발생제를 추가로 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,  
가교제를 추가로 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체 기관 상에 도포하고, 소성하여 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트 패턴의 형성방법.

**청구항 15**

반도체 기관 상에 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 이 레지스트 패턴에 의해 이 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기관을 가공하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조방법.

**청구항 16**

반도체 기관 상에 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정, 다시 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 이 레지스트 패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정, 패턴화된 하드마스크에 의해 이 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기관을 가공하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조방법.

**청구항 17**

제16항에 있어서,

상기 하드마스크가 무기물의 증착막으로 이루어진 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 반도체 기판가공시에 유효한 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물, 그리고 이 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하는 레지스트 패턴의 형성방법, 및 반도체 장치의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래부터 반도체 디바이스의 제조에 있어서, 포토레지스트 조성물을 이용한 리소그래피에 의한 미세가공이 행해지고 있다. 상기 미세가공은 실리콘 웨이퍼 등의 피가공기판 상에 포토레지스트 조성물의 박막을 형성하고, 그 위에 반도체 디바이스의 패턴이 그려진 마스크패턴을 통해 자외선 등의 활성광선을 조사하고, 현상하여, 얻어진 포토레지스트 패턴을 보호막으로 하여 실리콘 웨이퍼 등의 피가공기판을 에칭처리하는 가공법이다. 그런데, 최근, 반도체 디바이스의 고집적도화가 진행되어, 사용되는 활성광선도 KrF 엑시머레이저(248nm)에서 ArF 엑시머레이저(193nm)로 단파장화되고 있다. 이에 수반하여, 활성광선의 기판으로부터의 난반사나 정제과의 영향이 큰 문제가 되었으며, 포토레지스트와 피가공기판 사이에 반사방지막(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)을 마련하는 방법이 널리 적용되게 되었다. 또한, 추가적인 미세가공을 목적으로, 활성광선에 극단자외선(EUV, 13.5nm)이나 전자선(EB)을 이용한 리소그래피기술의 개발도 행해지고 있다. EUV 리소그래피나 EB 리소그래피에서는 일반적으로 기판으로부터의 난반사나 정제과의 발생하지 않기 때문에 특정 반사방지막을 필요로 하지 않으나, 레지스트 패턴의 해상성이나 밀착성의 개선을 목적으로 한 보조막으로서, 레지스트 하층막은 널리 검토되기 시작하였다.

[0003] 한편, 레지스트 패턴의 미세화가 진행됨에 따라, 레지스트의 박막화가 필요 불가결해지고있다. 이는, 미세화에 따른 해상도의 저하나 형성되는 레지스트 패턴이 도괴되기 쉬워지기 때문이다. 이에 따라, 기판가공에 필요한 레지스트 패턴 막 두께를 유지하는 것이 어려워지므로, 레지스트 패턴뿐만 아니라, 레지스트와 가공하는 반도체 기판 사이에 작성되는 레지스트 하층막에도 기판가공시의 마스크로서의 기능을 갖게 할 필요가 생겼다. 이러한 레지스트 막 두께의 박막화를 목적으로, 레지스트 하층막을 적어도 2층 형성하고, 이 레지스트 하층막을 에칭마스크로 하여 사용하는 리소그래피 프로세스가 이용되고 있다. 이러한 박막 레지스트에서는, 레지스트 패턴을 에칭 프로세스에서 그 하층막에 전사하고, 그 하층막을 마스크로 하여 기판가공을 행하는 프로세스나 레지스트 패턴을 에칭 프로세스에서 그 하층막에 전사하고, 다시 하층막에 전사된 패턴을 상이한 에칭가스를 이용하여 그 하층막에 전사하는 과정을 반복하고, 최종적으로 기판가공을 행하는 프로세스가 이용된다. 리소그래피 프로세스용의 레지스트 하층막으로는, 드라이에칭공정에 있어서의 에칭가스(예를 들어 플루오로카본)에 대하여 높은 내에칭성을 가지는 것 등이 요구된다.

[0004] 상기 레지스트 하층막용의 폴리머로서 이하의 것이 예시되고 있다.

[0005] 폴리메틸올카바졸을 이용한 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2, 및 특허문헌 3 참조).

[0006] 플루오렌페놀노볼락 수지를 이용한 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 4 참조).

[0007] 플루오렌나프톨노볼락 수지를 이용한 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 5 참조).

[0008] 플루오렌페놀과 아릴알킬렌을 반복단위로 하는 수지를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 6 및 특허문헌 7 참조).

[0009] 카바졸노볼락을 이용한 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 8 참조).

[0010] 다핵페놀노볼락을 이용한 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다(특허문헌 9 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H2-293850호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 H1-154050호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 H2-22657호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 2005-128509호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 2007-199653호 공보
- (특허문헌 0006) 일본특허공개 2007-178974호 공보
- (특허문헌 0007) 미국특허 제7378217호 명세서
- (특허문헌 0008) 국제공개 팜플렛 W02010/147155호
- (특허문헌 0009) 일본특허공개 2006-259249호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0012] 상기 레지스트 하층막 형성 조성물은 레지스트 조성물과 마찬가지로 실리콘 웨이퍼 상에 스핀코터를 이용하여 도포·성막하는 것이 생산성, 경제성의 관점으로부터도 바람직하다. 그러나, 이러한 도포형 레지스트 하층막 형성 조성물에서는, 양호한 도포성을 달성하기 위하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 주요성분인 폴리머 수지, 가교제, 가교촉매 등을 적당한 용제에 용해시킬 필요가 생긴다. 이러한 용제로는, 레지스트형성 조성물에 이용되는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(PGME)나 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA), 시클로헥사논 등을 대표적인 용제로 들 수 있으며, 레지스트 하층막 형성 조성물은 이들 용제에 대하여 양호한 용해성을 가질 필요가 있다.

[0013] 본 발명은, 이러한 과제해결에 기초하여 이루어진 것으로, 양호한 도포성막성을 발현하기 위한 레지스트용제(리소그래피에 이용되는 용제)에 대한 높은 용해성과 레지스트에 비해 작은 드라이에칭 속도의 선택비를 가지는 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을 제공하는 것에 있다. 또한 본 발명은, 이 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트 패턴의 형성방법, 및 반도체 장치의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

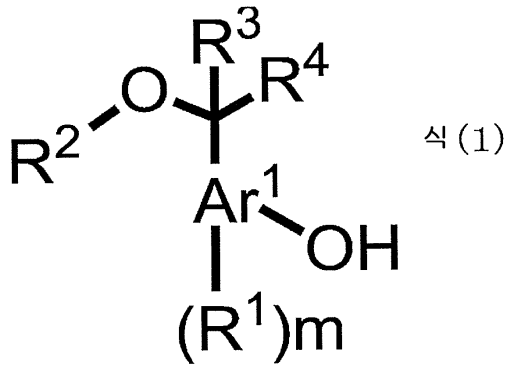
**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명은 제1 관점으로서, 방향족 화합물(A)의 방향족환과 하이드록시기 함유 방향족 메틸을 화합물(B)와의 반응에 의해 얻어지는 구조체(C)를 포함하는 노볼락 수지를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0015] 제2 관점으로서, 상기 방향족 화합물(A)가 노볼락 수지에 포함되는 구조체(C)를 구성하기 위한 성분인 제1 관점에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0016] 제3 관점으로서, 상기 하이드록시기 함유 방향족 메틸을 화합물(B)가 식(1):

[0017] [화학식 1]



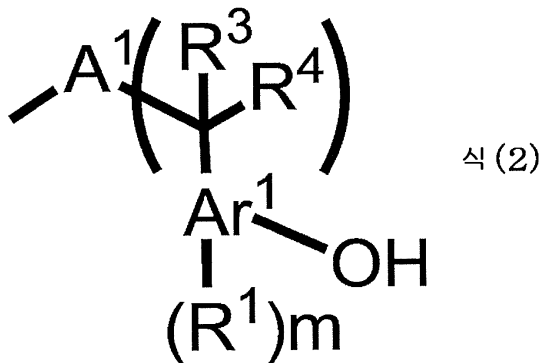
[0018]

[0019] (식(1) 중, Ar<sup>1</sup>은 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기를 나타내고, R<sup>1</sup>은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 10의 알킬닐기, 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 카르복실기, 아세틸기, 헬로게노메틸기, -Y-Z기, 할로젠원자, 또는 이들의 조합을 나타낸다. Y는 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 또는 에스테르기를 나타내고, Z는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 시아노기, 또는 알킬아미노기를 나타낸다. m은 0 내지 (4+2n)의 정수이고, n은 아릴기 Ar<sup>1</sup>이 가지는 벤젠환의 축합도를 나타낸다.)로 표시되는 화합물인 제1 관점 또는 제2 관점에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0020] 제4 관점으로서, 상기 하이드록시기 함유 방향족 메틸을 화합물(B)가 2-하이드록시벤질알코올, 4-하이드록시벤질알코올, 또는 2,6-디-tert-부틸-4-하이드록시메틸페놀인 제1 관점 내지 제3 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0021] 제5 관점으로서, 상기 구조체(C)가 식(2):

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] (식(2) 중, Ar<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 m은 식(1)과 동일하고, A<sup>1</sup>은 방향족 화합물(A)의 방향족환 또는 노볼락 수지의 방향족환이다.)로 표시되는 구조를 가지는 제1 관점 내지 제4 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0025] 제6 관점으로서, 상기 방향족 화합물(A)가 방향족 아민 또는 페놀성 하이드록시기 함유 화합물인 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0026] 제7 관점으로서, 상기 노볼락 수지가, 방향족 아민 또는 페놀성 하이드록시기 함유 화합물과, 알데하이드 또는 케톤과의 반응에 의해 생성된 수지인 제1 관점 내지 제6 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,

[0027] 제8 관점으로서, 상기 방향족 아민이, 페닐인돌 또는 페닐나프틸아민인 제7 관점에 기재된 레지스트 하층막 형

성 조성물,

- [0028] 제9 관점으로서, 상기 페놀성 하이드록시기 함유 화합물이 페놀, 디하이드록시벤젠, 트리하이드록시벤젠, 하이드록시나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌, 트리하이드록시나프탈렌, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 또는 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄인 제7 관점에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,
- [0029] 제10 관점으로서, 상기 알데하이드가, 나프토알데하이드 또는 피렌카르복시알데하이드인 제7 관점 내지 제9 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,
- [0030] 제11 관점으로서, 용제를 추가로 포함하는 제1 관점 내지 제10 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,
- [0031] 제12 관점으로서, 산 및/또는 산발생제를 추가로 포함하는 제1 관점 내지 제11 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,
- [0032] 제13 관점으로서, 가교제를 추가로 포함하는 제1 관점 내지 제12 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,
- [0033] 제14 관점으로서, 제1 관점 내지 제13 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체 기관 상에 도포하고, 소성하여 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트 패턴의 형성 방법,
- [0034] 제15 관점으로서, 반도체 기관 상에 제1 관점 내지 제13 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 이 레지스트 패턴에 의해 이 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기관을 가공하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조방법,
- [0035] 제16 관점으로서, 반도체 기관 상에 제1 관점 내지 제13 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정, 다시 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 이 레지스트 패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정, 패턴화된 하드마스크에 의해 이 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기관을 가공하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조방법, 그리고
- [0036] 제17 관점으로서, 상기 하드마스크가 무기물의 증착막으로 이루어진 제16 관점에 기재된 제조방법이다.

**발명의 효과**

- [0037] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 레지스트 막 두께의 박막화를 목적으로 한 레지스트 하층막을 적어도 2층 형성하고, 이 레지스트 하층막을 에칭마스크로 하여 사용하는 리소그래피 프로세스에 대하여 유효하며, 플루오로카본과 같은 에칭가스에 대하여 높은 드라이에칭 내성을 가질 뿐만 아니라, 본 발명의 레지스트 하층막을 이용하여 기관을 가공할 때, 가공기관(예를 들어, 기관 상의 열산화규소막, 질화규소막, 폴리실리콘막 등)에 대하여 충분히 에칭 내성을 가지는 것이다.
- [0038] 특히, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 레지스트용제에 대한 용해성이 높고, 스펀코트성이 우수한 도포형 조성물이다. 그리고, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 얻어진 레지스트 하층막은, 피막하여 소성 후, 이들 레지스트용제에 채용해지는 경우가 없다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0039] 본 발명은 방향족 화합물(A)의 방향족환과 하이드록시기 함유 방향족 메틸을 화합물(B)와의 반응에 의해 얻어지는 구조체(C)를 포함하는 노블락 수지를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물이다.
- [0040] 본 발명에 있어서 상기 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물은 상기 수지와 용제를 포함한다. 그리고,

필요에 따라 가교제, 산, 산발생제, 계면활성제 등을 포함할 수 있다.

- [0041] 이 조성물의 고형분은 0.1 내지 70질량%, 또는 0.1 내지 60질량%이다. 고형분은 레지스트 하층막 형성 조성물에서 용제를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 상기 폴리머를 1 내지 100질량%, 또는 1 내지 99.9 질량%, 또는 50 내지 99.9질량%, 또는 50 내지 95질량%, 또는 50 내지 90질량%의 비율로 함유할 수 있다.
- [0042] 본 발명에 이용되는 폴리머(수지)는, 중량평균분자량이 600 내지 1000000, 또는 600 내지 200000이다.
- [0043] 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)는 식(1)의 구조를 가지는 메틸올기, 또는 메톡시메틸기를 함유하는 화합물을 예시할 수 있다.
- [0044] 식(1) 중, Ar<sup>1</sup>은 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기를 나타내고, R<sup>1</sup>은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 10의 알킬닐기, 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 카르복실기, 아세틸기, 헬로게노메틸기, -Y-Z기, 할로겐원자, 또는 이들의 조합을 나타낸다. Y는 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 에스테르기를 나타내고, Z는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 시아노기, 또는 알킬아미노기를 나타낸다. m은 0 내지 (4+2n)의 정수이고, n은 아릴기 Ar<sup>1</sup>이 가지는 벤젠환의 축합도를 나타낸다.
- [0045] 상기 알킬기로는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기이고, 예를 들어 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 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.
- [0046] 상기 아릴기로는, 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기이고, 예를 들어 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.
- [0047] 상기 알케닐기로는, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기이고, 예를 들어 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸 에테닐기, 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.

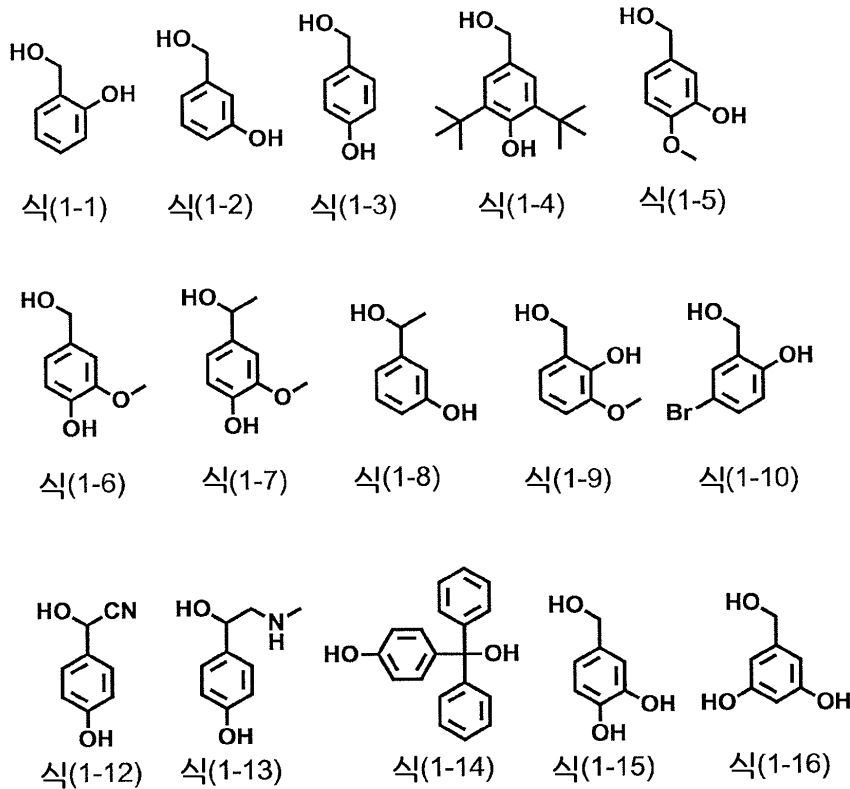
[0048] 상기 알킬닐기로는, 예를 들어 에틸닐기, 프로파르길기 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 -Y-Z기에 있어서, Y는 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 에스테르기를 나타내고, Z는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다.

[0050] 상기 알킬아미노기로는, 예를 들어 메틸아미노기, 에틸아미노기, n-프로필아미노기, i-프로필아미노기, 시클로프로필아미노기, n-부틸아미노기, i-부틸아미노기, s-부틸아미노기, t-부틸아미노기, 시클로부틸아미노기, 1-메틸-시클로프로필아미노기, 2-메틸-시클로프로필아미노기, n-펜틸아미노기, 1-메틸-n-부틸아미노기, 2-메틸-n-부틸아미노기, 3-메틸-n-부틸아미노기, 1,1-디메틸-n-프로필아미노기 등을 들 수 있다.

[0051] 식(1)의 구조를 가지는 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)는 이하에 예시할 수 있다.

[0052] [화학식 3]



[0053]

[0054] 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)가 2-하이드록시벤질알코올, 3-하이드록시벤질알코올, 4-하이드록시벤질알코올, 2,6-디-tert-부틸-4-하이드록시메틸페놀, 3-하이드록시-4-메톡시벤질알코올, 4-하이드록시-3-메톡시벤질알코올, 4-하이드록시-3-메톡시- $\alpha$ -메틸벤질알코올, 3-하이드록시- $\alpha$ -메틸벤질알코올, 2-하이드록시-3-메톡시벤질알코올, 5-브로모-2-하이드록시벤질알코올, DL-4-하이드록시만델로니트릴, 시네프린, (4-하이드록시페닐)디페닐메탄올, 3,4-디하이드록시벤질알코올, 3,5-디하이드록시벤질알코올인 것이 바람직하다.

[0055] 방향족환을 포함하는 방향족 화합물(A)는 방향족 아민, 및 페놀성 하이드록시기 함유 화합물을 예시할 수 있다.

[0056] 방향족 아민으로는 탄소원자수 6 내지 40의 아민이 바람직하고, 예를 들어 아닐린, 나프틸아민, 페닐나프틸아민, 페닐인돌, 및 카바졸이 예시된다. 페닐나프틸아민, 및 페닐인돌은 호적하게 이용할 수 있다.

[0057] 페놀성 하이드록시기 함유 화합물로는 탄소원자수 6 내지 40인 것을 들 수 있으며, 예를 들어 페놀, 디하이드록시벤젠, 트리하이드록시벤젠, 하이드록시나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌, 또는 트리하이드록시나프탈렌, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄이 예시된다.

[0058] 방향족 화합물(A)의 방향족환과 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)와의 반응에 의해 얻어지는 구조체(C)는, 식(2)의 구조를 가지는 수지를 들 수 있다.

[0059] 식(2) 중,  $Ar^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ , m은 식(1)과 동일하고,  $A^1$ 은 방향족 화합물(A)의 방향족환 또는 노블라 수지의 방향족환이다.

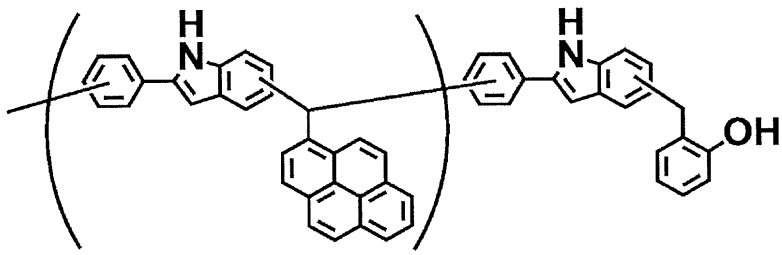
[0060] 즉,  $Ar^1$ 은 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기를 나타내고,  $R^1$ 은 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소원자수 2 내지 10의 알킬닐기, 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기, 하이드록시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 카복실기, 아세틸기, 헬로게노메틸기, -Y-Z기, 할로젠원자, 또는 이들의 조합을 나타낸

다. Y는 산소원자, 황원자, 카르보닐기, 에스테르기를 나타내고, Z는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다. R<sup>2</sup>는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 수소원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 시아노기, 또는 알킬아미노기를 나타낸다. m은 0 내지 (4+2n)의 정수이고, n은 아릴기 Ar<sup>1</sup>이 가지는 벤젠환의 축합도를 나타낸다.

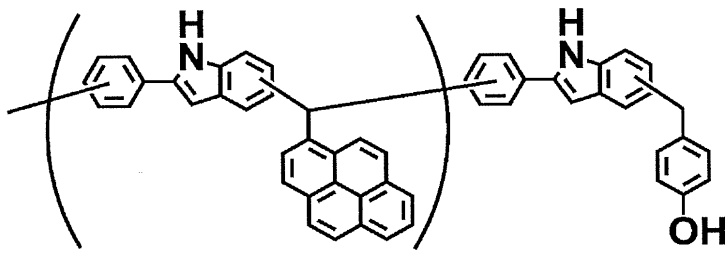
- [0061] 방향족환을 포함하는 방향족 화합물(A)와, 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)와의 반응은, 상기 (A)와 상기 (B)를 1:0.1 내지 8.0, 또는 1:0.1 내지 4.0의 몰비로 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0062] 방향족 화합물(A)가 노볼락 수지에 포함되는 구조체(C)를 구성하기 위한 성분이다. 방향족 화합물(A)가 방향족 아민 또는 페놀성 하이드록시기 함유 화합물로 할 수 있다.
- [0063] 방향족 아민은 페닐인들, 페닐나프틸아민 등을 들 수 있다.
- [0064] 페놀성 하이드록시기 함유 화합물은 페놀, 디하이드록시벤젠, 트리하이드록시벤젠, 하이드록시나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌, 트리하이드록시나프탈렌, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 노볼락 수지는 방향족환을 포함하는 방향족 화합물(A)와 반응할 수 있는 임의의 알데하이드 또는 케톤류로부터 얻어진다.
- [0066] 알데하이드 또는 케톤류로는 탄소원자수 6 내지 40인 것을 들 수 있으며, 예를 들어 벤즈알데하이드, 나프토알데하이드, 페닐벤즈알데하이드, 및 피렌카르복시알데하이드가 예시되며, 바람직하게는 나프토알데하이드, 피렌카르복시알데하이드를 들 수 있다.
- [0067] 노볼락화의 축합반응과 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)의 부가반응이 동시에 진행되고, 이들 반응에 이용되는 산촉매로는, 예를 들어 황산, 인산, 과염소산 등의 무기산류, p-톨루엔설폰산, p-톨루엔설폰산일수화물, 메탄설폰산 등의 유기설폰산류, 포름산, 옥살산 등의 카르본산류가 사용된다. 산촉매의 사용량은, 사용하는 산류의 종류에 따라 다양하게 선택된다. 통상, 방향족환을 포함하는 방향족 화합물(A)의 100질량부에 대하여, 0.001 내지 10000질량부, 바람직하게는, 0.01 내지 1000질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 100질량부이다.
- [0068] 상기 축합반응과 부가반응은 무용제로도 행해지는데, 통상 용제를 이용하여 행해진다. 용제로는 반응을 저해하지 않는 것이라면 모두 사용 가능하다. 예를 들어 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 에테르류를 들 수 있다. 또한, 사용하는 산촉매가 예를 들어 포름산과 같은 액상의 것이라면 용제로서의 역할을 겸하게 할 수도 있다.
- [0069] 축합시의 반응온도는 통상 40℃ 내지 200℃이다. 반응시간은 반응온도에 따라 다양하게 선택되는데, 통상 30분 내지 50시간 정도이다.
- [0070] 이상과 같이 하여 얻어지는 중합체의 중량평균분자량 Mw는, 통상 500 내지 1000000, 또는 600 내지 200000이다.
- [0071] 방향족환을 포함하는 방향족 화합물(A)와, 하이드록시기 함유 방향족 메틸올 화합물(B)와의 반응에 의해 얻어지는 구조체(C)를 포함하는 노볼락 수지는 대표적인 예로서 이하에 나타낼 수 있다.

[0072]

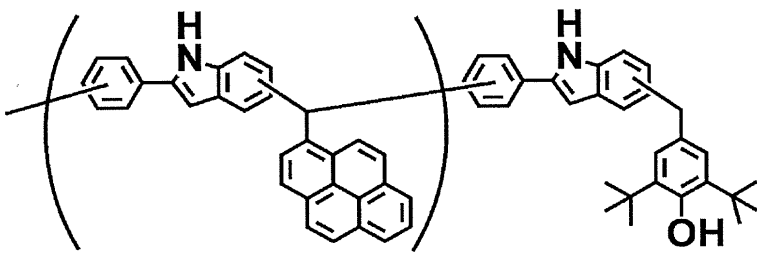
[화학식 4]



식(3-1)



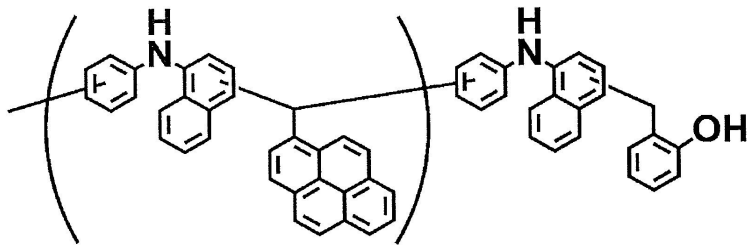
식(3-2)



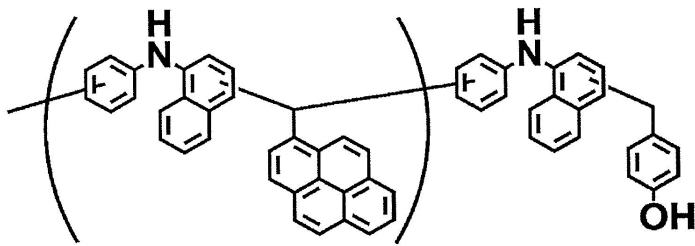
식(3-3)

[0073]

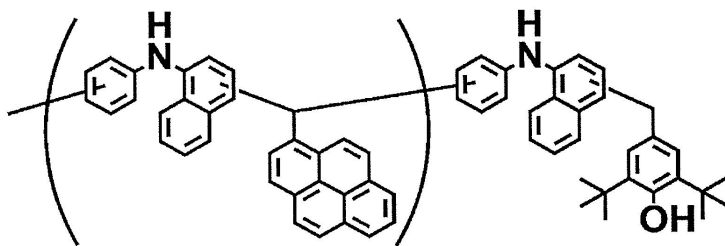
[0074] [화학식 5]



식(3-4)



식(3-5)



식(3-6)

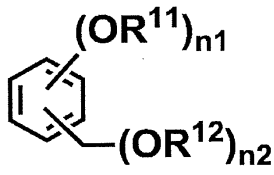
[0075]

[0076] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 가교제성분을 포함할 수 있다. 그 가교제로는, 멜라민계, 치환요소계, 또는 이들의 폴리머계 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성 치환기를 가지는 가교제이고, 메톡시메틸화 글리콜 우릴, 부톡시메틸화 글리콜 우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 부톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 또는 메톡시메틸화티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

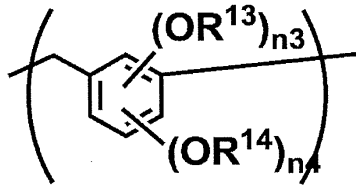
[0077] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 가지는 가교형성 치환기를 함유하는 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0078] 이 화합물은 하기 식(4)의 부분구조를 가지는 화합물이나, 하기 식(5)의 반복단위를 가지는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0079] [화학식 6]



식(4)



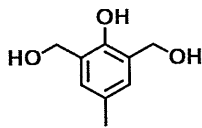
식(5)

[0080]

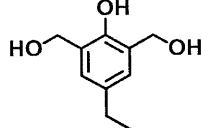
[0081] 상기 R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, 및 R<sup>14</sup>는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 이들 알킬기는 상기 서술한 예시를 이용할 수 있다.

[0082] 식(4) 및 식(5)의 화합물, 폴리머, 올리고머는 이하에 예시된다.

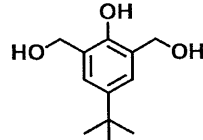
[0083] [화학식 7]



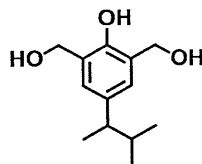
식(4-1)



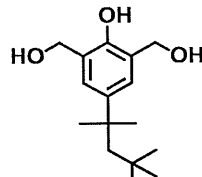
식(4-2)



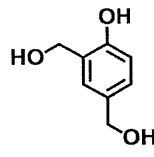
식(4-3)



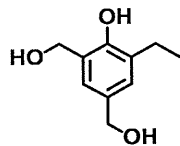
식(4-4)



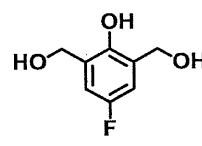
식(4-5)



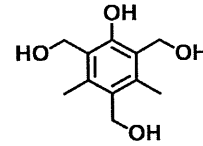
식(4-6)



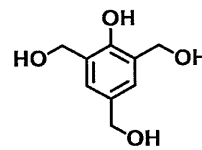
식(4-7)



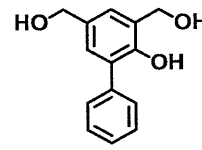
식(4-8)



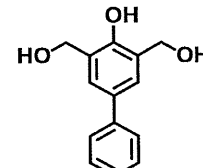
식(4-9)



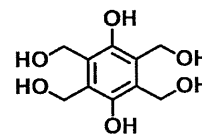
식(4-10)



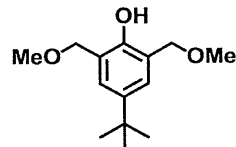
식(4-11)



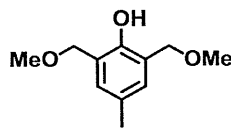
식(4-12)



식(4-13)



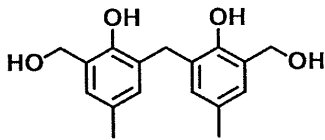
식(4-14)



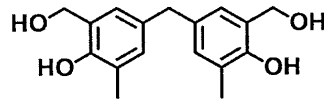
식(4-15)

[0084]

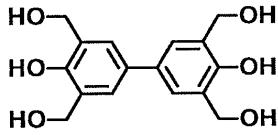
[0085] [화학식 8]



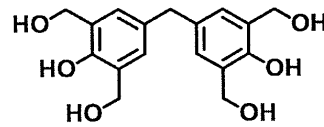
식(4-16)



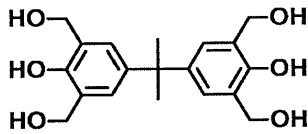
식(4-17)



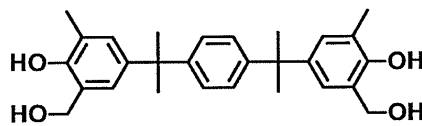
식(4-18)



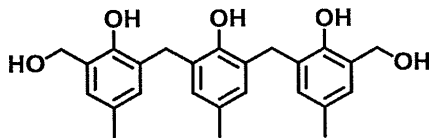
식(4-19)



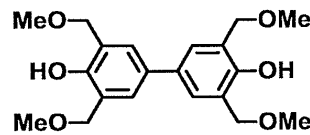
식(4-20)



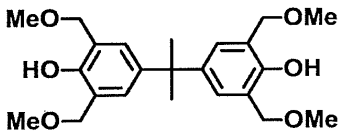
식(4-21)



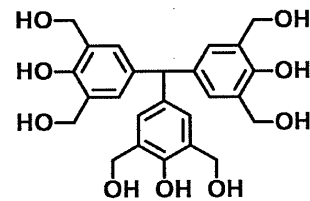
식(4-22)



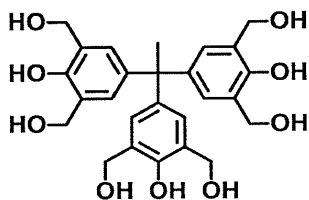
식(4-23)



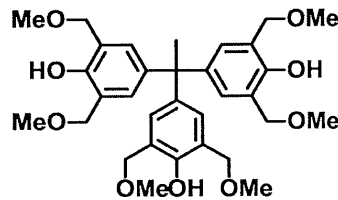
식(4-24)



식(4-25)



식(4-26)



식(4-27)

[0086]

[0087] 상기 화합물은 Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd., Honshu Chemical Industry Co., Ltd.의 제품으로 입수할 수 있다. 예를 들어 상기 가교제 중에서 식(4-24)의 화합물은 Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd., 상품명 TM-BIP-A로 입수할 수 있다.

[0088] 가교제의 첨가량은, 사용하는 도포용제, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막 형상 등에 따라 변동하는데, 전체 고형분에 대하여 0.001 내지 80질량%, 바람직하게는 0.01 내지 50질량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 40질량%이다. 이들 가교제는 자기축합에 의한 가교반응을 일으키는 경우도 있으나, 본 발명의 상기 폴리머 중에 가교성 치환기가 존재하는 경우에는, 이들 가교성 치환기와 가교반응을 일으킬 수 있다.

[0089] 본 발명에서는 상기 가교반응을 촉진하기 위한 촉매로서 산 및/또는 산발생제를 첨가할 수 있다. 예를 들어, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 피리디늄p-톨루엔설폰산, 살리실산, 5-셀포살리실산, 4-페놀설폰산, 캄퍼설폰산, 4-클로로벤젠설폰산, 벤젠디설폰산, 1-나프탈렌설폰산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산, 나

프탈렌카르본산 등의 산성 화합물, 및/또는 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에는, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 기타 유기설폰산알킬에스테르 등의 열산발생제를 배합할 수 있다. 배합량은 전체 고형분에 대하여, 0.0001 내지 20질량%, 바람직하게는 0.0005 내지 10질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 3질량%이다.

[0090] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물은, 리소그래피공정에서 상층에 피복되는 포토레지스트와의 산성도를 일치시키기 위하여, 광산발생제를 첨가할 수 있다. 바람직한 광산발생제로는, 예를 들어, 비스(4-*t*-부틸페닐)요오드늄트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 오늄염계 광산발생제류, 페닐-비스(트리클로로메틸)-*s*-트리아진 등의 할로젠함유화합물계 광산발생제류, 벤조인토실레이트, *N*-하이드록시석신이미드트리플루오로메탄설포네이트 등의 설폰산계 광산발생제류 등을 들 수 있다. 상기 광산발생제는 전체 고형분에 대하여, 0.2 내지 10질량%, 바람직하게는 0.4 내지 5질량%이다.

[0091] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료에는, 상기 이외에 필요에 따라 추가적인 흡광제, 레올로지 조정제, 접착보조제, 계면활성제 등을 첨가할 수 있다.

[0092] 추가적인 흡광제로는 예를 들어, 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC 출판)이나 「염료편람」(유기합성 화학협회편)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. 상기 흡광제는 통상, 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대하여 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하의 비율로 배합된다.

[0093] 레올로지 조정제는, 주로 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키고, 특히 베이킹공정에 있어서, 레지스트 하층막의 막 두께 균일성의 향상이나 홀 내부에 대한 레지스트 하층막 형성 조성물의 충전성을 높이기 위한 목적으로 첨가된다. 구체적으로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산 유도체, 디노말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트, 옥틸데실아디페이트 등의 아디프산 유도체, 디노말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말레이트 등의 말레산 유도체, 메틸올레이트, 부틸올레이트, 테트라하이드로푸르푸틸올레이트 등의 올레산 유도체, 또는 노말부틸스테아레이트, 글리세릴스테아레이트 등의 스테아르산 유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지 조정제는, 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대하여 통상 30질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0094] 접착보조제는, 주로 기판 혹은 레지스트와 레지스트 하층막 형성 조성물의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리되지 않도록 하기 위한 목적으로 첨가된다. 구체적으로는, 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,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -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, 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대하여 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0095] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료에는, 핀홀이나 스트리이션 등의 발생이 없이, 표면얼룩에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위하여, 계면활성제를 배합할 수 있다. 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌

라우틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아틸에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트, 솔비탄트리올레이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, EFTOP EF301, EF303, EF352(Tochem Products. Co., Ltd.제, 상품명), MEGAFAC F171, F173, R-40, R-40N, R-30N, R-40LM(DIC Corporation제, 상품명), FLUORAD FC430, FC431(Sumitomo 3M Ltd.제, 상품명), ASAHI GUARD AG710, SURFLON S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(Asahi Glass Co., Ltd.제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산폴리머 KP341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.

[0096] 본 발명에서, 상기 폴리머 및 가교제성분, 가교촉매 등을 용해시키는 용제로는, 에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌 글리콜 프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸 등을 이용할 수 있다. 이들 유기용제는 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용된다.

[0097] 또한, 프로필렌 글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸에테르아세테이트 등의 고비점용제를 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 용제 중에서 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 레벨링성의 향상에 대하여 바람직하다. 특히 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0098] 본 발명에 이용되는 수지는, 리소그래피공정에 일반적으로 사용되는 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 등의 용제에 높은 용해성을 나타낸다.

[0099] 본 발명에 이용되는 레지스트는 포토레지스트나 전자선 레지스트이다.

[0100] 본 발명에 있어서의 리소그래피용 레지스트 하층막의 상부에 도포되는 포토레지스트로는 네가티브형, 포지티브형 모두 사용할 수 있으며, 노블락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드설폰산에스테르로 이루어진 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해 속도를 상승시키는 기를 가지는 바인더와 광산발생제로 이루어진 화학증폭형 포토레지스트, 알칼리 가용성 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어진 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해 속도를 상승시키는 기를 가지는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어진 화학증폭형 포토레지스트, 골격에 Si 원자를 가지는 포토레지스트 등이 있으며, 예를 들어, Rohm and Haas Electronic Materials Co., Ltd.제, 상품명 APEX-E를 들 수 있다.

[0101] 또한 본 발명에 있어서의 리소그래피용 레지스트 하층막의 상부에 도포되는 전자선 레지스트로는, 예를 들어 주쇄에 Si-Si 결합을 포함하고 말단에 방향족환을 포함한 수지와 전자선의 조사에 의해 산을 발생하는 산발생제로 이루어진 조성물, 또는 하이드록시기가 N-카르복시아민을 포함하는 유기기로 치환된 폴리(p-하이드록시스티렌)과 전자선의 조사에 의해 산을 발생하는 산발생제로 이루어진 조성물 등을 들 수 있다. 후자인 전자선 레지스

트 조성물에서는, 전자선 조사에 의해 산발생제로부터 발생한 산이 폴리머 측쇄의 N-카르복시아미노옥시기와 반응하고, 폴리머 측쇄가 하이드록시기에 분해되어 알칼리 가용성을 나타내고 알칼리현상액에 용해되어, 레지스트 패턴을 형성하는 것이다. 이 전자선의 조사에 의해 산을 발생시키는 산발생제는 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄, 1,1-비스[p-메톡시페닐]-2,2,2-트리클로로에탄, 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2-디클로로에탄, 2-클로로-6-(트리클로로메틸)피리딘 등의 할로겐화유기화합물, 트리페닐설포늄염, 디페닐요오드늄염 등의 오늄염, 니트로벤질토실레이트, 디니트로벤질토실레이트 등의 설포산에스테르를 들 수 있다.

[0102] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료를 사용하여 형성한 레지스트 하층막을 가지는 레지스트의 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 콜린 등의 제4 급암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상아민류 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 제4 급암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 콜린이다.

[0103] 또한, 현상액으로는 유기용제를 이용하는 것이 가능한데, 예를 들어, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산부틸, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 2-헥타논, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노프로필에테르아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노페닐에테르아세테이트, 2-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 4-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 2-에톡시부틸아세테이트, 4-에톡시부틸아세테이트, 4-프로폭시부틸아세테이트, 2-메톡시펜틸아세테이트, 3-메톡시펜틸아세테이트, 4-메톡시펜틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 포름산프로필, 유산에틸, 유산부틸, 유산프로필, 탄산에틸, 탄산프로필, 탄산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, 피루브산부틸, 아세트아세트산메틸, 아세트아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 2-하이드록시프로피온산메틸, 2-하이드록시프로피온산에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필-3-메톡시프로피오네이트 등을 예로 들 수 있다. 그리고, 상기 현상액으로는 아세트산부틸, 2-헥타논 등을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0104] 또한, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상의 조건으로는, 온도 5~50℃, 시간 10~600초에서 적당히 선택된다.

[0105] 다음에 본 발명의 레지스트 패턴의 형성방법에 대하여 설명하면, 정밀집적회로소자의 제조에 사용되는 기관(예를 들어 실리콘/이산화실리콘 피복, 유리기관, ITO기관 등의 투명기관) 상에 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포 후, 베이킹하여 경화시켜 도포형 하층막을 작성한다. 여기서, 레지스트 하층막의 막 두께로는 0.01 내지 3.0 μm가 바람직하다. 또한 도포 후 베이킹(경화)하는 조건으로는 80 내지 400℃에서 0.5 내지 120분간이다. 그 후 레지스트 하층막 상에 직접, 또는 필요에 따라 1층 내지 여러 층의 도막 재료를 도포형 하층막 상에 성막한 후, 레지스트를 도포하고 소정의 마스크를 통해 광 또는 전자선의 조사를 행하고, 현상, 린스, 건조함으로써 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 필요에 따라 광 또는 전자선의 조사후 가열(PEB: Post Exposure Bake)을 행할 수도 있다. 그리고, 레지스트가 상기 공정에 의해 현상제거된 부분의 레지스트 하층막을 드라이에칭에 의해 제거하여, 원하는 패턴을 기관 상에 형성할 수 있다.

- [0106] 상기 포토레지스트에서의 노광광은, 근자외선, 원자외선, 또는 극단자외선(예를 들어, EUV, 파장 13.5nm) 등의 화학선이며, 예를 들어 248nm(KrF 레이저광), 193nm(ArF 레이저광), 157nm(F<sub>2</sub> 레이저광) 등의 파장의 광이 이용된다. 광조사에는, 광산발생제로부터 산을 발생시킬 수 있는 방법이면, 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 노광량 1 내지 2000mJ/cm<sup>2</sup>, 또는 10 내지 1500mJ/cm<sup>2</sup>, 또는 50 내지 1000mJ/cm<sup>2</sup>에 따른다.
- [0107] 또한 전자선 레지스트의 전자선 조사는, 예를 들어 전자선 조사장치를 이용하여 조사할 수 있다.
- [0108] 본 발명에서는, 반도체 기판에 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 이 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 레지스트 패턴에 의해 이 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정을 거쳐 반도체 장치를 제조할 수 있다.
- [0109] 향후, 레지스트 패턴의 미세화가 진행된다면, 해상도의 문제나 레지스트 패턴이 현상 후에 무너진다는 문제가 생겨, 레지스트의 박막화가 요망되게 된다. 이에 따라, 기판가공에 충분한 레지스트 패턴 막 두께를 얻는 것이 어려워, 레지스트 패턴뿐만 아니라, 레지스트와 가공하는 반도체 기판 사이에 작성되는 레지스트 하층막에도 기판가공시의 마스크로서의 기능을 갖게 할 프로세스가 필요해졌다. 이러한 프로세스용의 레지스트 하층막으로서 종래의 고에칭레이트성(에칭 속도가 빠른) 레지스트 하층막과는 달리, 레지스트에 가까운 드라이에칭 속도의 선택비를 가지는 리소그래피용 레지스트 하층막, 레지스트에 비해 작은 드라이에칭 속도의 선택비를 가지는 리소그래피용 레지스트 하층막이나 반도체 기판에 비해 작은 드라이에칭 속도의 선택비를 가지는 리소그래피용 레지스트 하층막이 요구되게 되었다. 또한, 이러한 레지스트 하층막에는 반사방지능을 부여하는 것도 가능하므로, 종래의 반사방지막의 기능을 겸비할 수 있다.
- [0110] 한편, 미세한 레지스트 패턴을 얻기 위하여, 레지스트 하층막의 드라이에칭시에 레지스트 패턴과 레지스트 하층막을 레지스트 현상시의 패턴 폭보다 좁게 하는 프로세스도 사용되기 시작하였다. 이러한 프로세스용의 레지스트 하층막으로서 종래의 고에칭레이트성 반사방지막과는 달리, 레지스트에 가까운 드라이에칭 속도의 선택비를 갖는 레지스트 하층막이 요구되게 되었다. 또한, 이러한 레지스트 하층막에는 반사방지능을 부여하는 것도 가능하므로, 종래의 반사방지막의 기능을 겸비할 수 있다.
- [0111] 본 발명에서는 기판 상에 본 발명의 레지스트 하층막을 성막한 후, 레지스트 하층막 상에 직접, 또는 필요에 따라 1층 내지 여러 층의 도막 재료를 레지스트 하층막 상에 성막한 후, 레지스트를 도포할 수 있다. 이에 따라 레지스트의 패턴 폭이 좁아지고, 패턴 무너짐을 방지하기 위하여 레지스트를 얇게 피복한 경우에도, 적절한 에칭가스를 선택함으로써 기판의 가공이 가능해진다.
- [0112] 즉, 반도체 기판에 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 이 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 규소성분 등을 함유하는 도막 재료에 의한 하드마스크 또는 증착에 의한 하드마스크(예를 들어, 질화산화규소)를 형성하는 공정, 다시 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 레지스트 패턴에 의해 하드마스크를 할로겐계 가스로 에칭하는 공정, 패턴화된 하드마스크에 의해 이 레지스트 하층막을 산소계 가스 또는 수소계 가스로 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 할로겐계 가스로 반도체 기판을 가공하는 공정을 거쳐 반도체 장치를 제조할 수 있다.
- [0113] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물은, 반사방지막으로서의 효과를 고려한 경우, 광흡수부위가 골격에 취입되어 있으므로, 가열건조시에 포토레지스트 중으로의 확산물이 없고, 또한, 광흡수부위는 충분히 큰 흡광성능을 가지고 있으므로 반사광 방지효과가 높다.
- [0114] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물에서는, 열안정성이 높고, 소성시의 분해물에 의한 상층막

으로의 오염을 방지할 수 있으며, 또한, 소성공정의 온도마진에 여유를 갖게 할 수 있는 것이다.

- [0115] 나아가, 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료는, 프로세스 조건에 따라서는, 광의 반사를 방지하는 기능과, 더 나아가 기관과 포토레지스트의 상호작용을 방지 혹은 포토레지스트에 이용되는 재료 또는 포토레지스트로의 노광시에 생성되는 물질의 기관으로의 악작용을 방지하는 기능을 가지는 막으로서의 사용이 가능하다.
- [0116] 실시예
- [0117] (실시예 1)
- [0118] 2-페닐인돌 8.00g, 1-피렌카르복시알데하이드 5.72g, 2-하이드록시벤질알코올 2.06g, 메탄설폰산 0.36g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 29.96g을 첨가하고, 질소분위기하, 130℃에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 식(3-1)을 포함하는 수지 6.15g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1370이었다.
- [0119] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.
- [0120] (실시예 2)
- [0121] 2-페닐인돌 8.00g, 1-피렌카르복시알데하이드 5.72g, 4-하이드록시벤질알코올 2.06g, 메탄설폰산 0.36g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 29.96g을 첨가하고, 질소분위기하, 130℃에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 식(3-2)를 포함하는 수지 5.52g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1100였다.
- [0122] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.
- [0123] (실시예 3)
- [0124] 2-페닐인돌 7.50g, 1-피렌카르복시알데하이드 5.36g, 2,6-디-tert-부틸-4-하이드록시메틸페놀 3.70g, 메탄설폰산 0.34g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 31.32g을 첨가하고, 질소분위기하, 130℃에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 식(3-3)을 포함하는 수지 6.45g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1510이었다.
- [0125] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.
- [0126] (실시예 4)
- [0127] 페닐-1-나프틸아민 10.00g, 1-피렌카르복시알데하이드 10.50g, 2, 6-디-tert-부틸-4-하이드록시메틸페놀 5.39g, 메탄설폰산 0.99g에 1,4-디옥산 40.00g을 첨가하고, 질소분위기하, 환류상태에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 식(3-6)을 포함하는 수지 15.58g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 2600였다.

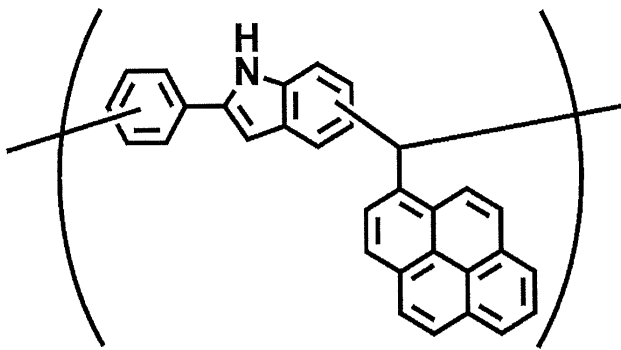
[0128] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 시클로헥사논 13.30g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 5.70g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.

[0129] (비교예 1)

[0130] 2-페닐인돌 8.39g, 1-피렌카르복시알데하이드 10.00g, 메탄설폰산 0.42g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.64g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 22.57g을 첨가하고, 질소분위기하, 130℃에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 하기 식(5-1)을 포함하는 수지 15.10g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1200였다.

[0131] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 시클로헥사논 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.

[0132] [화학식 9]



식(5-1)

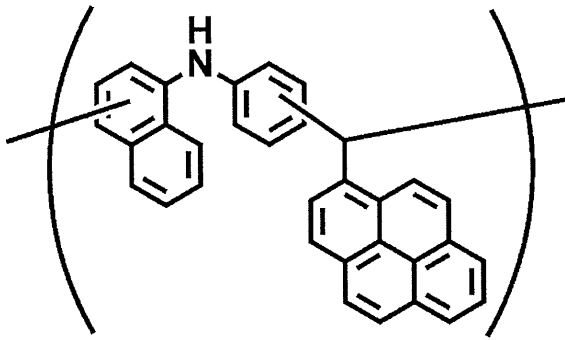
[0133]

[0134] (비교예 2)

[0135] 페닐-1-나프틸아민 11.00g, 1-피렌카르복시알데하이드 11.55g, 메탄설폰산 0.48g에 1,4-디옥산 17.27g, 톨루엔 17.27g을 첨가하고, 질소분위기하, 환류상태에서 16시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 하기 식(5-2)를 포함하는 수지 19.88g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 900였다.

[0136] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 시클로헥사논 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.

[0137] [화학식 10]



식(5-2)

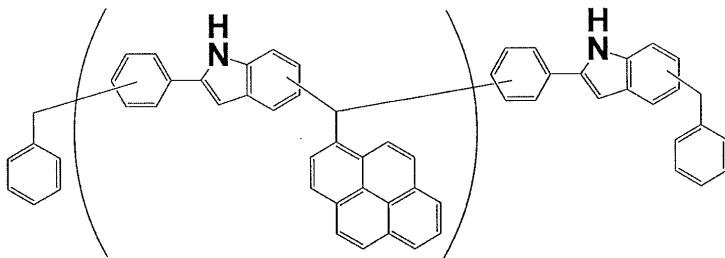
[0138]

[0139] (비교예 3)

[0140] 2-페닐인돌 10.00g, 1-피렌카르복시알데하이드 7.15g, 벤질알코올 2.24g, 메탄설폰산 0.45g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 36.84g을 첨가하고, 질소분위기하, 130℃에서 22시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 하기 식(5-3)을 포함하는 수지 9.70g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1270이었다.

[0141] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 시클로헥사논 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.

[0142] [화학식 11]



식(5-3)

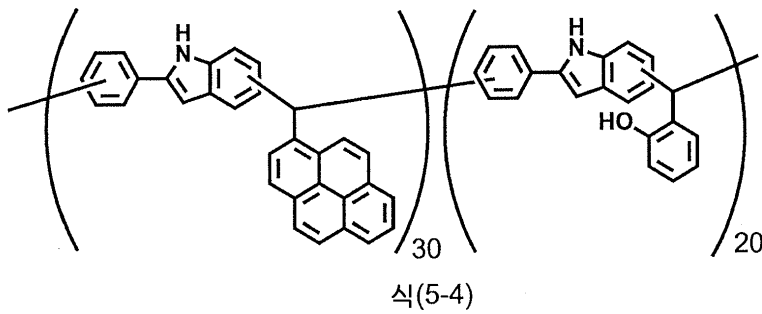
[0143]

[0144] (비교예 4)

[0145] 2-페닐인돌 10.00g, 1-피렌카르복시알데하이드 7.15g, 살리실알데하이드 2.52g, 메탄설폰산 0.45g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 37.37g을 첨가하고, 질소분위기하, 130℃에서 22시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조함으로써, 하기 식(5-4)를 포함하는 수지 9.84g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1360이었다.

[0146] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 시클로헥사논 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.

[0147] [화학식 12]



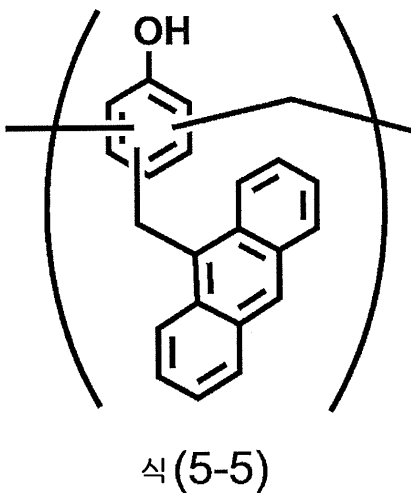
[0148]

[0149] (비교예 5)

[0150] m-크레졸 60.00g, 37% 포르말린수용액 27.00g, p-톨루엔설포산·1수화물 1.60g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 150g을 첨가하고, 질소분위기하, 환류상태에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조하였다. 다음에, 이 얻어진 수지 12.02g에 9-안트라센메탄올 4.13g, THF 28.80g, p-톨루엔설포산·1수화물 0.52g을 첨가하고, 질소분위기하, 환류상태에서 24시간 교반하였다. 반응액을 메탄올 중에 적하하고, 석출된 수지를 여과, 세정한 후, 70℃에서 감압건조하여, 하기 식(5-5)를 포함하는 수지 2.75g을 얻었다. 한편, GPC로부터 표준 폴리스티렌 환산으로 측정되는 이 수지의 중량평균분자량은 1470이었다.

[0151] 다음에, 이 얻어진 수지 1.00g, 계면활성제(DIC Corporation제, 품명: MEGAFAC [상품명] R-40, 불소계 계면활성제) 0.002g에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 5.70g, 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르아세테이트 13.30g에 용해시켜, 레지스트 하층막 형성 조성물을 조제하였다.

[0152] [화학식 13]



[0153]

[0154] (용해성 시험)

[0155] 실시예 1 내지 실시예 4, 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 수지를 대표적인 레지스트용제인 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르(PGME)의 30질량% 용액을 조제하였다. 이때, 수지가 용해되어 균일용액이 얻어진 경우를 용해성 「양호」로 하고, 충분히 용해되지 않고 현탁액으로 얻어진 경우를 용해성 「불량」으로 하였다. 이 수지의 용해성 시험의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0156] [표 1]

표 1 수지의 용해성 시험

수지	P G M E
실시예 1	양호
실시예 2	양호
실시예 3	양호
실시예 4	양호
비교예 1	불량
비교예 2	불량
비교예 3	불량

[0157]

[0158] 표 1의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 4의 수지는, 비교예 1 내지 비교예 3보다 대표적인 레지스트용체인 PGME에 대하여 높은 용해성을 나타내는 것이 확인되었다.

[0159] (드라이에칭 속도의 측정)

[0160] 드라이에칭 속도의 측정에 이용한 에치 및 에칭가스는 이하의 것을 이용하였다.

[0161] ES401(Nippon Scientific Co., Ltd.제): CF<sub>4</sub>

[0162] 실시예 1~4 및 비교예 4, 5에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을, 각각 스펀코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 핫플레이트 상에서 400℃ 2분간 소성하여, 레지스트 하층막(막 두께 0.25 μm)을 형성하였다. 에칭가스로서 CF<sub>4</sub>가스를 사용하여 드라이에칭 속도를 측정하였다.

[0163] 또한, 마찬가지로 페놀노블락 수지(시판품, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 2000, 다분산도 Mw/Mn은 2.5)용액을, 스펀코터를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 205℃ 1분간 소성하여 도막을 형성하였다. 에칭가스로서 CF<sub>4</sub>가스를 사용하여 드라이에칭 속도를 측정하였다. 205℃ 1분간 소성하여 얻어진 페놀노블락 수지막(막 두께 0.25 μm)의 에칭 속도를 1.00로 했을 때의 실시예 1~4 및 비교예 4, 5의 레지스트 하층막의 드라이에칭 속도와, 페놀노블락 수지의 드라이에칭 속도의 비교를 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다. 속도비는 (레지스트 하층막)/(페놀노블락 수지막)의 드라이에칭 속도비이다.

[0164] [표 2]

표 2 드라이에칭 속도비

400℃ 소성막의 속도비	
실시예 1	0.72
실시예 2	0.73
실시예 3	0.72
실시예 4	0.71
비교예 4	0.76
비교예 5	1.06

[0165]

[0166] 본 발명에 이용되는 구조체(C)를 포함하는 노블락 수지에 있어서, 하이드록시기 함유 방향족 메틸을 화합물(B)는 하이드록시기를 포함할 필요가 있다. (B)가 하이드록시기를 함유하지 않는 경우(비교예 3)에는, 용제에 대한 용해성이 불충분하다.

[0167] 또한, 방향족 화합물(A)가 하이드록시기를 함유하는 알데하이드를 이용하여 노블락 수지를 제조한 경우(비교예 4)에는, 노블락폴리머 주쇄로부터 연장되는 측쇄에 하이드록시기가 존재한 구조가 되어, 드라이에칭 속도가 높아지고 하드마스크로서의 성능이 저하된다.

[0168] 본 발명에 이용되는 폴리머는 하이드록시기 함유 방향족 메틸을 화합물(B)가, 노블락 수지의 말단에 존재하는 것이라고 생각되며, 이러한 구조를 가지는 폴리머를 이용함으로써, 용제에 대한 용해성이 향상되어, 기판에 도포했을 때에 이물의 원인이 되는 용해불량을 방지하고, 그리고 도포 후에 경화하여 얻어진 하층막은 높은 에칭 내성을 나타내고, 양호한 하드마스크 특성을 가지는 것이다.

[0169] 산업상 이용가능성

[0170] 이에 따라 본 발명의 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 재료는, 높은 드라이에칭 내성과 반사방지막 기능을 가질 뿐만 아니라, 레지스트용제(리소그래피에 이용되는 용제)에 대한 용해성이 높기 때문에 스핀코트성이 우수하고, 얻어진 레지스트 하층막은 상도 레지스트와 인터믹싱(층혼합)이 없으며, 드라이에칭공정에 의한 레지스트 하층막의 위글링(불규칙한 패턴의 굴곡)의 발생을 억제함으로써 보다 미세한 기판가공이 달성된다.