



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월23일
(11) 등록번호 10-2592573
(24) 등록일자 2023년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/42 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7041388
(22) 출원일자(국제) 2020년06월17일
심사청구일자 2023년04월20일
(85) 번역문제출일자 2021년12월16일
(65) 공개번호 10-2022-0024080
(43) 공개일자 2022년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/023671
(87) 국제공개번호 WO 2020/255985
국제공개일자 2020년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-111916 2019년06월17일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050024386 A
JP2011501745 A
WO2011125839 A1

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1코
(72) 발명자
엔도, 타카후미
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료
과학 연구소내
엔도, 유키
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료
과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **디시아노스티릴기를 포함하는 웨트에칭가능한 레지스트 하층막 형성 조성물**

(57) 요약

레지스트용제나 알칼리수용액인 레지스트 현상액에 양호한 내성을 나타내면서, 웨트에칭약액에만 제거성, 바람직 하게는 용해성을 나타내는 레지스트 하층막을 제공한다. 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티 릴기를 갖는 화합물(C)을 포함하고, 용제를 포함하고, 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도 된 알킬화아미노플라스티카교제를 포함하지 않고, 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않는, 레지스트 하층막 형성 조 성물.

(52) CPC특허분류
H01L 21/027 (2013.01)

명세서

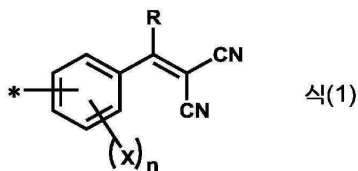
청구범위

청구항 1

디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)을 포함하고, 용제를 포함하고, 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스트가교제를 포함하지 않고, 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않는, 레지스트 하층막 형성 조성물로서, 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 상기 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이, 각각 에폭시기를 함유하는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 함유하는 화합물 전구체(PC)와, 활성 프로톤 화합물과의 반응생성물인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 2

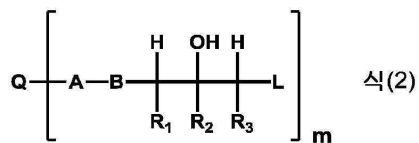
제1항에 있어서, 상기 디시아노스티릴기가, 하기 식(1):



[식(1) 중, X는 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고, R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고, n은 0 내지 4의 정수를 나타내고, *은 폴리머(P) 또는 화합물(C)의 일부와의 결합부분을 나타낸다]로 표시되는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 3

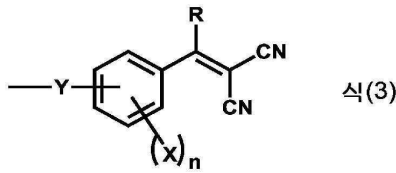
제1항에 있어서, 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 상기 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이 하기 식(2)로 표시되는, 레지스트 하층막 형성 조성물.



[식(2) 중, Q는 폴리머 또는 화합물로부터 m개의 말단원자를 제거한 기이며, Q가 폴리머일 때, m은 1 이상, 또한, 폴리머의 반복단위의 수 이하이며, Q가 화합물일 때, m은 1 내지 4의 정수이며, m개의 A는, 각각 독립적으로, 직접결합, 분지 또는 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 알킬렌기 중에 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 포함할 수도 있고, m개의 B는, 각각 독립적으로, 직접결합, 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고, m개의 R₁은 수소원자, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기를 나타내고, Q와 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R₂ 및

R₃은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

m개의 L은, 각각 독립적으로, 하기 식(3)으로 표시되고,



(식(3) 중, Y는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

n은 0 내지 4의 정수를 나타내고,

n개의 X는, 각각 독립적으로, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타낸다.]

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이, 방향족환 또는 지방족환을 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 식(2)에 있어서의 Q가 방향족환 또는 지방족환을 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 식(1)에 있어서의 R이 수소원자인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 식(3)에 있어서의 R이 수소원자인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 식(3)에 있어서의 Y가 에테르결합 또는 에스테르결합으로 표시되는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

표면에 구리를 포함하는 기관 상에서 이용되는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막으로부터 용제를 제거하여 얻은 것을 특징으로 하는, 미경화 레지스트 하층막.

청구항 11

제10항에 있어서,

표면에 구리를 포함하는 기판 상에 형성된, 미경화 레지스트 하층막.

청구항 12

표면에 구리를 포함하는 기판 상에 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포하고 용제를 제거하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 패터닝된 기판의 제조방법.

청구항 13

표면에 구리를 포함하는 기판 상에, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 미경화 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 미경화 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정과,

레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 그 후의 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 다음에 레지스트 패턴간에 노출된 레지스트 하층막을 제거하는 공정과,

형성된 상기 레지스트 패턴에 구리도금을 행하는 공정과,

레지스트 패턴 및 그 아래에 존재하는 레지스트 하층막을 제거하는 공정,

을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체장치의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 레지스트 하층막을 제거하는 공정 중 적어도 1개가, 웨트처리로 행해지는, 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막으로부터 용제를 제거하여 얻은 것을 특징으로 하는 미경화 레지스트 하층막, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 패터닝된 기판 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조에 있어서, 기판과 그 위에 형성되는 레지스트막과의 사이에 레지스트 하층막을 마련하고, 원하는 형상의 레지스트 패턴을 형성하는 리소그래피 프로세스는 널리 알려져 있다. 레지스트 패턴을 형성한 후에 레지스트 하층막의 제거와 기판의 가공을 행하는데, 그 공정으로는 드라이에칭이 주로 이용된다. 게다가, 기판가공 후에 불필요한 레지스트 패턴이나 하지의 레지스트 하층막을 제거하는 공정에 있어서도, 드라이에칭이 이용되는데, 프로세스공정의 간략화나 가공기판에의 데미지 저감을 목적으로 하여, 약액에 의한 웨트에칭이 이용되는 경우가 있다.

[0003] 특허문헌 1에는,

[0004] a. 미리 선택된 페놀- 혹은 카르본산-관능성 염료와, 2.0보다 크고 10 미만인 에폭시 관능가를 갖는 폴리(에폭사이드) 수지와와 염료-그래프트화 하이드록실-관능성 올리고머 반응생성물; 이 생성물은 기저층의 ARC도포에 유효한 광-흡수특성을 가진다;

[0005] b. 멜라민, 요소, 벤조구아나민 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스트가교제;

[0006] c. 프로톤산 경화촉매; 및 d. 저 내지 중비점 알코올을 포함하는 용매계; 이 용매계 중, 알코올은 총용매함량의 적어도 이십(20)중량%를 차지하고 및 알코올의 몰비는 아미노플라스트의 당량 메틸올단위에 대하여 적어도 4대 1(4:1)이다;

[0007] 로 이루어지고, 그리고 e. 폴리(에폭사이드)분자로부터 유도된 에테르 혹은 에스테르결합을 갖는, 개량된 ARC

조성물로서;

- [0008] 이 개량된 ARC는, ARC의 열경화작용에 의해 레지스트/ARC성분의 상호혼합을 없애고, 표적 노광 및 ARC 층두께에 있어서 개선된 광학농도를 제공하고, 그리고 고용해도차를 나타내는 고분자량 열가소성 ARC 바인더의 필요성을 없애는, 상기 개량된 ARC 조성물
- [0009] 이 개시되어 있다.
- [0010] 이 ARC 조성물은, b. 멜라민, 요소, 벤조구아나민 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스트가교제, 및 c. 프로톤산 경화촉매를 포함하므로, 경화된 레지스트 하층막을 부여하는 것이다. 그러나, 경화된 레지스트 하층막은, 웨트에칭약액으로 제거하는 것이 곤란하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 일본특허공표 H11-511194호 공보

발명의 내용

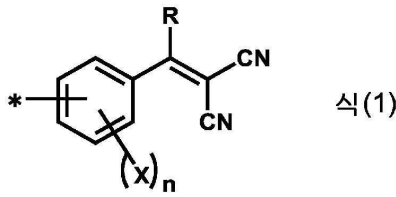
해결하려는 과제

- [0012] 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고, 방사선(예를 들어, ArF엑시머레이저광, KrF엑시머레이저광, i선)을 이용하여 노광, 현상함으로써, 원하는 레지스트 패턴을 얻기 위해, 레지스트 하층막에는 레지스트용제에 의해 박리나 데미지가 생기지 않을 양호한 레지스트 용제내성이 요구되고 있다. 나아가, 레지스트 현상공정에서 주로 이용되는 레지스트 현상액(알칼리수용액)에 대해서도, 박리나 데미지가 생기지 않을 양호한 레지스트 현상액 내성이 요구되고 있다. 나아가 레지스트 하층막은 원하는 레지스트 패턴을 얻기 위해, 리소그래피공정에서 이용되는 방사선에 대하여, 하지기판으로부터의 반사를 억제하고, 정제파에 의한 레지스트 패턴의 악화를 억제할 수 있는 반사방지층이 요구되고 있다. 특히, 레지스트 하층막을 약액에 의한 웨트에칭으로 제거하는 경우, 레지스트 하층막에는 웨트에칭약액에 대하여 충분한 용해성을 나타내고, 기판으로부터 용이하게 제거할 수 있는 것이 요구되고 있다.
- [0013] 한편, 레지스트 및 레지스트 하층막을 제거하기 위한 웨트에칭약액으로는, 가공기판에의 데미지를 저감하기 위해, 유기용제가 이용된다. 나아가, 레지스트 및 레지스트 하층막의 제거성을 향상하기 위하여, 염기성의 유기용제가 이용된다. 그러나, 레지스트 하층막으로는, 주로 유기용제인 레지스트용제나 알칼리수용액인 레지스트 현상액에 양호한 내성을 나타내면서, 웨트에칭약액에만 제거성, 바람직하게는 용해성을 나타내는 것은 종래 기술에서는 한계가 있었다. 본 발명의 목적은, 상기의 과제를 해결하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 이하를 포함한다.
- [0015] [1] 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)을 포함하고,
- [0016] 용제를 포함하고,
- [0017] 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스트가교제를 포함하지 않고,
- [0018] 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않는,
- [0019] 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0020] [2] 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 상기 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이, 각각 에폭시기를 함유하는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 함유하는 화합물 전구체(PC)와, 활성 프로톤 화합물과의 반응 생성물인, [1]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0021] [3] 상기 디시아노스티릴기가, 하기 식(1):

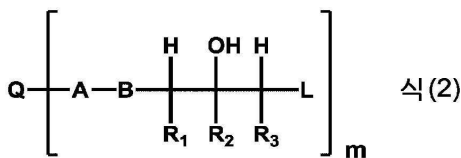
[0022] [화학식 1]



[0023] (식(1) 중, X는 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고, R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고, n은 0 내지 4의 정수를 나타내고, *은 폴리머(P) 또는 화합물(C)의 일부와의 결합부분을 나타낸다)로 표시되는, [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0025] [4] 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 상기 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이 하기 식(2)로 표시되는, [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0026] [화학식 2]



[0027] [식(2) 중,

[0028] Q는 폴리머 또는 화합물로부터 m개의 말단원자를 제거한 기이며,

[0029] Q가 폴리머일 때, m은 1 이상, 또한, 폴리머의 반복단위의 수 이하이며,

[0030] Q가 화합물일 때, m은 1 내지 4의 정수이며,

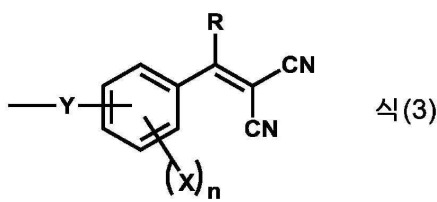
[0032] m개의 A는, 각각 독립적으로, 직접결합, 분지 또는 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 알킬렌기 중에 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 포함할 수도 있고,

[0033] m개의 B는, 각각 독립적으로, 직접결합, 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0034] m개의 R₁은 수소원자, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기를 나타내고, Q와 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

[0035] m개의 L은, 각각 독립적으로, 하기 식(3)으로 표시되고,

[0036] [화학식 3]



[0037] (식(3) 중, Y는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0038] R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

[0040] n은 0 내지 4의 정수를 나타내고,

[0041] n개의 X는, 각각 독립적으로, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타낸다)]

[0042] [5] 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이, 방향족환 또는 지방족환을 포함하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

- [0043] [6] 상기 식(2)에 있어서의 Q가 방향족환 또는 지방족환을 포함하는, [4]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0044] [7] 상기 식(1) 및/또는 식(3)에 있어서의 R이 수소원자인, [3] 또는 [4]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0045] [8] 상기 식(3)에 있어서의 Y가 에테르결합 또는 에스테르결합으로 표시되는, [4]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0046] [9] 표면에 구리를 포함하는 기판 상에서 이용되는, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0047] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막으로부터 용제를 제거하여 얻은 것을 특징으로 하는, 미경화 레지스트 하층막.
- [0048] [11] 표면에 구리를 포함하는 기판 상에 형성된, [10]에 기재된 미경화 레지스트 하층막.
- [0049] [12] 표면에 구리를 포함하는 기판 상에 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포하고 용제를 제거하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 패터닝된 기판의 제조방법.
- [0050] [13] 표면에 구리를 포함하는 기판 상에, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 미경화 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
- [0051] 상기 미경화 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0052] 레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 그 후의 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 이어서 레지스트 패턴간에 노출된 레지스트 하층막을 제거하는 공정과,
- [0053] 형성된 상기 레지스트 패턴간, 바람직하게는 레지스트 하층막이 제거된 레지스트 패턴간에 구리도금을 행하는 공정과,
- [0054] 레지스트 패턴 및 그 아래에 존재하는 레지스트 하층막을 제거하는 공정,
- [0055] 을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체장치의 제조방법.
- [0056] [14] 상기 레지스트 하층막을 제거하는 공정 중 적어도 1개가, 웨트처리로 행해지는, [13]에 기재된 제조방법.

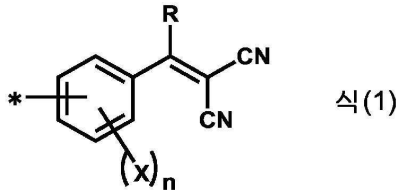
발명의 효과

- [0057] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스틱가교제를 포함하지 않고, 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않으므로, 레지스트 하층막은 미경화 레지스트 하층막이 된다. 그러나, 그 미경화 레지스트 하층막은, 특히 표면에 구리를 포함하는 기판 상에 있어서 레지스트용제내성이나 현상액내성을 나타낸다. 이 결과, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은 반도체 제조프로세스에의 적용이 가능하다. 예를 들어 재배선공정에서는 구리기판 상에서 리소그래피를 행하므로, 미경화 레지스트 하층막이어도 지장없다. 또한, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은 상기 가교제나 상기 경화촉매를 포함하지 않으므로, 웨트에청약액으로의 제거가 가능해지는 이점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] [레지스트 하층막 형성 조성물]
- [0059] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)을 포함하고, 용제를 포함하는데, 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스틱가교제를 포함하지 않고, 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않는 것이다.
- [0060] [디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)]
- [0061] 본 발명에서 말하는 디시아노스티릴기란, 하기 식으로 표시되는 기를 말한다.

[0062] [화학식 4]



[0063]

[0064] (식 중, X는 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고, R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고, n은 0 내지 4의 정수를 나타내고, *은 폴리머(P) 또는 화합물(C)의 일부와의 결합부분을 나타낸다)

[0065] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물에 있어서, 「폴리머」라는 용어는 반복구조단위를 갖는 화학물질을 말하고, 올리고머도 포함하고, 「화합물」이라는 용어는 폴리머 이외의 화학물질을 말한다. 「디시아노스티릴기를 갖는 폴리머」는, 바람직하게는, 디시아노스티릴기를 반복구조단위의 측쇄에 갖는 폴리머이다.

[0066] 본 발명에 있어서는, 공지의 화학반응에 의해 디시아노스티릴기를 결합할 수 있는 부위를 갖는 임의의 폴리머 및 화합물을 이용할 수 있다.

[0067] 바람직하게는, 본 발명에서 말하는 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)은, 각각 에폭시기를 함유하는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 함유하는 화합물 전구체(PC)와, 디시아노스티릴기를 갖는 활성 프로톤 화합물과의 반응생성물, 혹은 에폭시기를 함유하는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 함유하는 화합물 전구체(PC)와 카르보닐기를 갖는 활성 프로톤 화합물과의 반응중간체를 시아노화(디시아노화)하여 얻어지는 반응생성물이다.

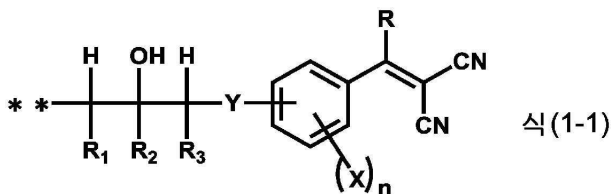
[0068] 본 발명에서 말하는 활성 프로톤 화합물은, 유기화학에 있어서 보통 이용되는 용어인 활성 프로톤 화합물에 포함되는 것을 의미하고, 특단의 한정은 없다.

[0069] 상기 활성 프로톤 화합물로는, 수산기를 갖는 화합물, 카르복시기를 갖는 화합물, 티올기를 갖는 화합물, 아미노기를 갖는 화합물, 이미드기를 갖는 화합물을 들 수 있는데, 수산기 또는 카르복시기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

[0070] 상기 카르보닐기를 갖는 활성 프로톤 화합물에 있어서의 카르보닐기로는, 포밀기(알데히드기), 케톤기를 들 수 있는데, 포밀기인 것이 바람직하다.

[0071] 바람직하게는, 디시아노스티릴기는, 하기 식(1-1):

[0072] [화학식 5]



[0073]

[0074] 식(1-1) 중, R₁ 내지 R₃은, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

[0075] X는 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 시아노기 또는 니트로기를 나타내고,

[0076] Y는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0077] R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

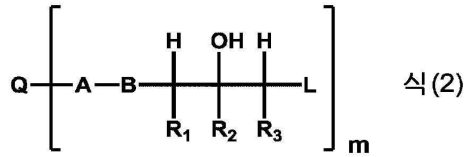
[0078] n은 0 내지 4의 정수를 나타내고, **은 폴리머(P) 또는 화합물(C)의 일부와의 결합부분을 나타낸다)로 표시된다.

[0079] 바람직하게는, 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)은, 방향족환 또는 지방족환을 포함한다.

[0080] 본 발명에 있어서의 방향족환이란,

- [0081] (a)벤젠, 페놀, 플로로글루시놀과 같은 단환 화합물,
- [0082] (b)나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌과 같은 축합환 화합물,
- [0083] (c)푸란, 티오펜, 피리딘, 카바졸과 같은 복소환 화합물,
- [0084] (d)비페닐, 페닐인돌, 9,9-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌, a, a', a', a'-테트라키스(4-하이드록시페닐)-p-자일렌과 같이 (a)~(c)의 방향족환이 단결합으로 결합된 화합물, 또는
- [0085] (e)페닐나프틸아민과 같이 $-(CH_2)_n$ -(n=1 내지 20), $-CH<$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-NH-$, $-NR-$, $-NHCO-$, $-NRCO-$, $-S-$, $-COO-$, $-O-$, $-CO-$ 및 $-CH=N-$ 로 예시되는 스페이서로 (a) 내지 (d)의 방향족환이 연결된 화합물
- [0086] 에서 유래하는 환구조를 말한다.
- [0087] 방향족 화합물로는, 벤젠, 티오펜, 푸란, 피리딘, 피리미딘, 피라진, 피롤, 옥사졸, 티아졸, 이미다졸, 나프탈렌, 안트라센, 퀴놀린, 카바졸, 퀴나졸린, 푸린, 인돌리진, 벤조티오펜, 벤조푸란, 인돌, 페닐인돌, 아크리딘 등을 들 수 있다.
- [0088] 나아가, 상기 방향족 화합물은 적어도 1개 이상의 하이드록실기를 가질 수도 있다.
- [0089] 그러한 적어도 1개 이상의 하이드록실기를 갖는 방향족 화합물은, 바람직하게는 페놀성 하이드록시기함유 화합물이다.
- [0090] 페놀성 하이드록시기함유 화합물로는, 페놀, 디하이드록시벤젠, 트리하이드록시벤젠, 하이드록시나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌, 트리하이드록시나프탈렌, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄, 다핵페놀 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 다핵페놀로는, 디하이드록시벤젠, 트리하이드록시벤젠, 하이드록시나프탈렌, 디하이드록시나프탈렌, 트리하이드록시나프탈렌, 트리스(4-하이드록시페닐)메탄, 트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 2,2'-비페놀, 또는 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄 등을 들 수 있다.
- [0092] 상기 방향족 화합물의 수소원자는, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 축환기, 복소환기, 하이드록시기, 아미노기, 니트로기, 에테르기, 알콕시기, 시아노기, 및 카르복실기로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0093] 한편, 이상의 방향족 화합물은, 단결합 또는 스페이서에 의해 연결되어 있을 수도 있다.
- [0094] 스페이서의 예로는 $-(CH_2)_n$ -(n=1 내지 20), $-CH<$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-NH-$, $-NR-$, $-NHCO-$, $-NRCO-$, $-S-$, $-COO-$, $-O-$, $-CO-$ 및 $-CH=N-$ 의 1종 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다. 이들 스페이서는 2개 이상 연결되어 있을 수도 있다.
- [0095] 상기 방향족 화합물은, 1개 이상의 벤젠환, 나프탈렌환, 트리아진환 또는 그들의 조합을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0096] 본 발명에 있어서의 지방족환은, 바람직하게는, 4 이상, 6 이상, 10 이하, 또는 8 이하의 탄소원자수를 가진다. 그 환 내에 탄소 및 수소 이외의 원자, 예를 들어, 산소, 질소, 황, 할로젠, 알칼리금속, 알칼리토류금속, 천이금속 등의 1종 또는 2종 이상의 원자를 포함할 수도 있다. 예를 들어, 시클로부탄환, 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로헵탄환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 피페라진환, 모르폴린환, 퀴누클리딘환, 히단토인환, 트리아진환, 시아놀산 등을 들 수 있다.
- [0097] 바람직하게는, 식(1-1)에 있어서의 R은 수소원자이다. 바람직하게는, 식(1-1)에 있어서의 X는 에테르결합 또는 에스테르결합으로 표시된다. 본 발명에서 말하는 에스테르결합은, $-COO-$ 및 $-OCO-$ 를 포함한다.
- [0098] 바람직하게는, 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 상기 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)은 하기 식(2)로 표시된다.

[0099] [화학식 6]



[0100]

[0101] [식(2) 중,

[0102] Q는 폴리머 또는 화합물로부터 m개의 말단원자를 제거한 기이며,

[0103] Q가 폴리머일 때, m은 1 이상, 또한, 폴리머의 반복단위의 수 이하이며,

[0104] Q가 화합물일 때, m은 1 내지 4의 정수이며,

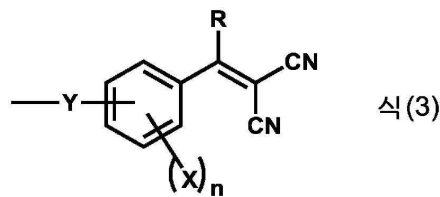
[0105] m개의 A는, 각각 독립적으로, 직접결합, 분지 또는 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬렌기이며, 알킬렌기 중에 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 포함할 수도 있고,

[0106] m개의 B는, 각각 독립적으로, 직접결합, 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0107] m개의 R₁은 수소원자, 메틸기, 에틸기 또는 프로필기를 나타내고, Q와 결합하여 환을 형성할 수도 있고, R₂ 및 R₃은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,

[0108] m개의 L은, 각각 독립적으로, 하기 식(3)으로 표시되고,

[0109] [화학식 7]



[0110]

[0111] (식(3) 중, Y는 에테르결합, 티오에테르결합 또는 에스테르결합을 나타내고,

[0112] R은 수소원자, 알킬기 또는 아릴렌기를 나타내고,

[0113] n은 0 내지 4의 정수를 나타내고,

[0114] n개의 X는, 각각 독립적으로, 알킬기, 수산기, 알콕시기, 알콕시카르보닐기, 할로젠원자, 시아노기 또는 니트로기를 나타낸다]

[0115] 바람직하게는, 식(2)에 있어서의 Q는 방향족환 또는 지방족환을 포함한다. 바람직하게는, 식(3)에 있어서의 R은 수소원자이다. 바람직하게는, 식(3)에 있어서의 Y는 에테르결합 또는 에스테르결합으로 표시된다.

[0116] 상기 알킬기로는, 치환기를 가질 수도, 갖지 않을 수도 있는 직쇄 또는 분지를 갖는 알킬기를 들 수 있고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 시클로헥실기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, 이소노닐기, p-tert-부틸시클로헥실기, n-데실기, n-도데실노닐기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기 및 에이코실기 등을 들 수 있다. 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 12의 알킬기, 더욱 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 8의 알킬기, 가장 바람직하게는 탄소원자수 1 내지 4의 알킬기이다.

[0117] 상기 알콕시기로는, 상기 알킬기에 산소원자가 결합한 기를 들 수 있다. 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기 등이다.

[0118] 상기 알콕시카르보닐기로는, 상기 알킬기에 산소원자 및 카르보닐기가 결합한 기를 들 수 있다. 예를 들어, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 프로폭시카르보닐기, 부톡시카르보닐기 등이다.

[0119] 상기 알킬렌기로는, 상기 알킬기로부터 추가로 수소원자를 제거한 2가의 기를 들 수 있다. 예를 들어, 메틸렌

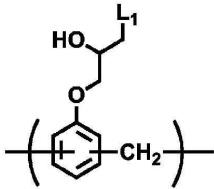
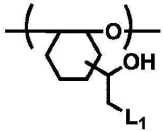
기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,2-프로필렌기 등이다.

[0120] 상기 아릴렌기로는, 페닐렌기, o-메틸페닐렌기, m-메틸페닐렌기, p-메틸페닐렌기, α-나프틸렌기, β-나프틸렌기, o-비페닐릴렌기, m-비페닐릴렌기, p-비페닐릴렌기, 1-안트릴렌기, 2-안트릴렌기, 9-안트릴렌기, 1-페난트릴렌기, 2-페난트릴렌기, 3-페난트릴렌기, 4-페난트릴렌기 및 9-페난트릴렌기를 들 수 있다. 바람직하게는 탄소 원자수 6 내지 14의 아릴렌기, 보다 바람직하게는 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기이다.

[0121] 할로겐원자란, 통상, 불소, 염소, 브롬, 요오드의 각 원자를 말한다.

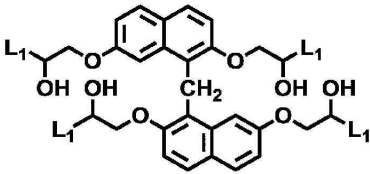
[0122] 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)의 약간의 구체예를 들면 이하와 같다.

[0123] [화학식 8]



[0124]

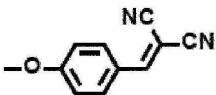
[0125] [화학식 9]



[0126]

[0127] 여기서, L₁은,

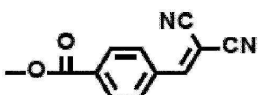
[0128] [화학식 10]



[0129]

[0130] 또는

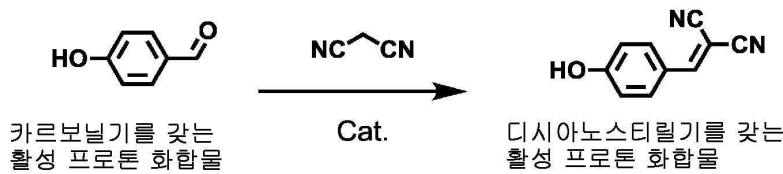
[0131] [화학식 11]



[0132]

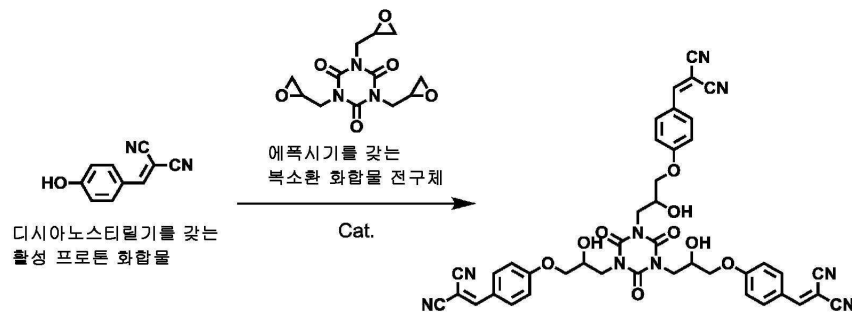
- [0133] 을 의미한다.
- [0134] [디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)의 조제]
- [0135] 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)은, 하기 2가지 방법에 의해 얻을 수도 있다.
- [0136] (디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)의 합성법1)
- [0137] 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)은, 에폭시기를 함유하는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 함유하는 화합물 전구체(PC)와, 디시아노스티릴기를 갖는 활성 프로톤 화합물을, 공지의 임의의 방법에 의해 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0138] 상기 디시아노스티릴기를 갖는 활성 프로톤 화합물은, 카르보닐기를 갖는 활성 프로톤 화합물을 시아노화함으로써 얻어진다. 합성스킴을 예시하면 하기와 같다.
- [0139] [화학식 12]

디시아노스티릴기를 갖는 프로톤 화합물의 합성법



- [0140] 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)을 예로 들어 설명하면, 디시아노스티릴기를 갖는 활성 프로톤 화합물과, 에폭시기를 갖는 화합물 전구체(PC)와 반응시키는 공정을 포함한다. 화합물(C)이 복소환 화합물인 경우의 합성스킴을 예시하면 이하와 같다.
- [0141] [화학식 13]
- [0142] 디시아노스티릴기를 갖는 복소환 화합물의 합성법1

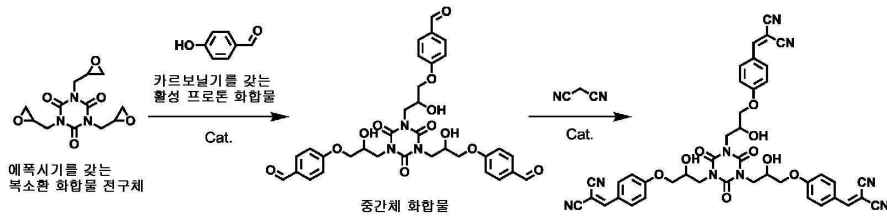
디시아노스티릴기를 갖는 복소환 화합물의 합성법1



- [0143] (디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)의 합성법2)
- [0144] 에폭시기를 갖는 화합물 전구체(PC) 또는 폴리머 전구체(PP)와, 카르보닐기를 갖는 활성 프로톤 화합물을 반응시켜 중간체 화합물 또는 중간체 폴리머를 얻는 공정, 및 해당 중간체를, 예를 들어 상기에 나타낸 방법으로 시아노화(디시아노화)하는 공정을 포함한다. 에폭시기를 갖는 화합물 전구체(PC)의 화합물이 복소환 화합물인 경우의 합성스킴을 예시하면 이하와 같다.

[0146] [화학식 14]

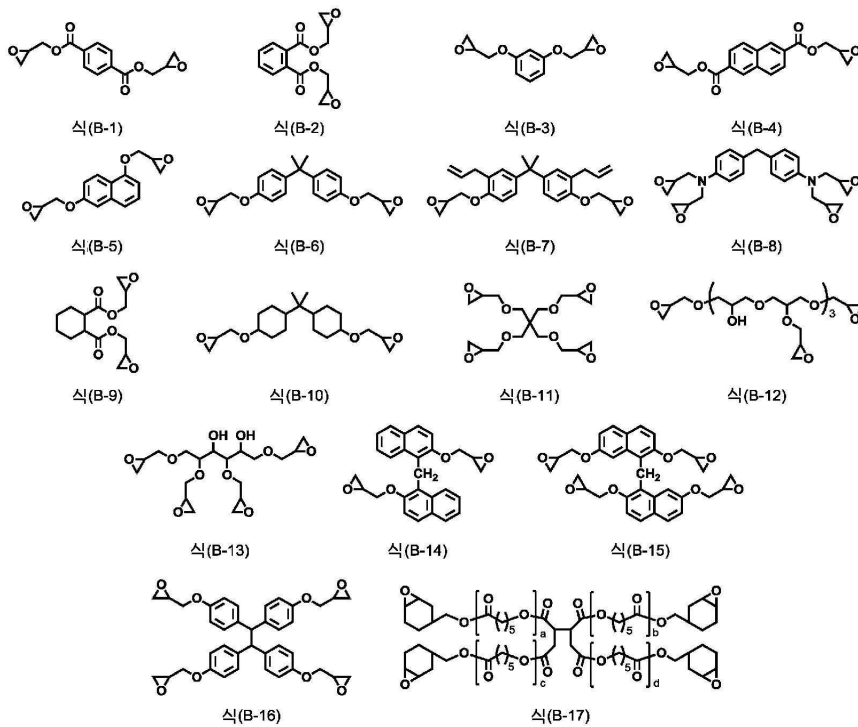
디시아노스티릴기를 갖는 복소환 화합물의 합성법2



[0147]

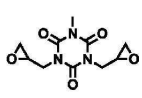
[0148] 본원의 에폭시기를 갖는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 갖는 화합물 전구체(PC)로는, 예를 들어 하기 식 (B-1) 내지 (B-36)을 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0149] [화학식 15-1]

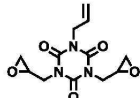


[0150]

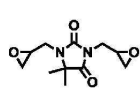
[0151] [화학식 15-2]



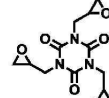
식(B-18)



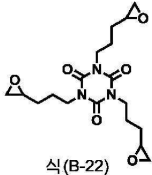
식(B-19)



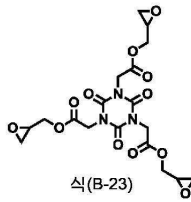
식(B-20)



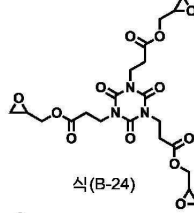
식(B-21)



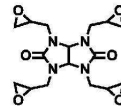
식(B-22)



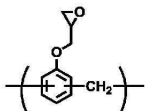
식(B-23)



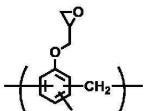
식(B-24)



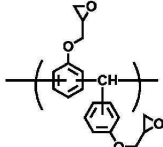
식(B-25)



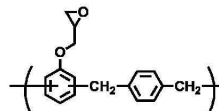
식(B-26)



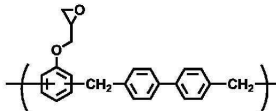
식(B-27)



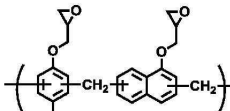
식(B-28)



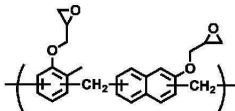
식(B-29)



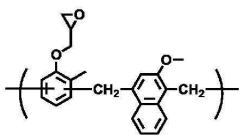
식(B-30)



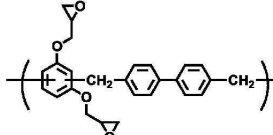
식(B-31)



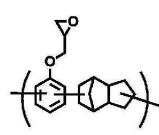
식(B-32)



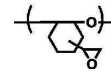
식(B-33)



식(B-34)



식(B-35)



식(B-36)

[0152]

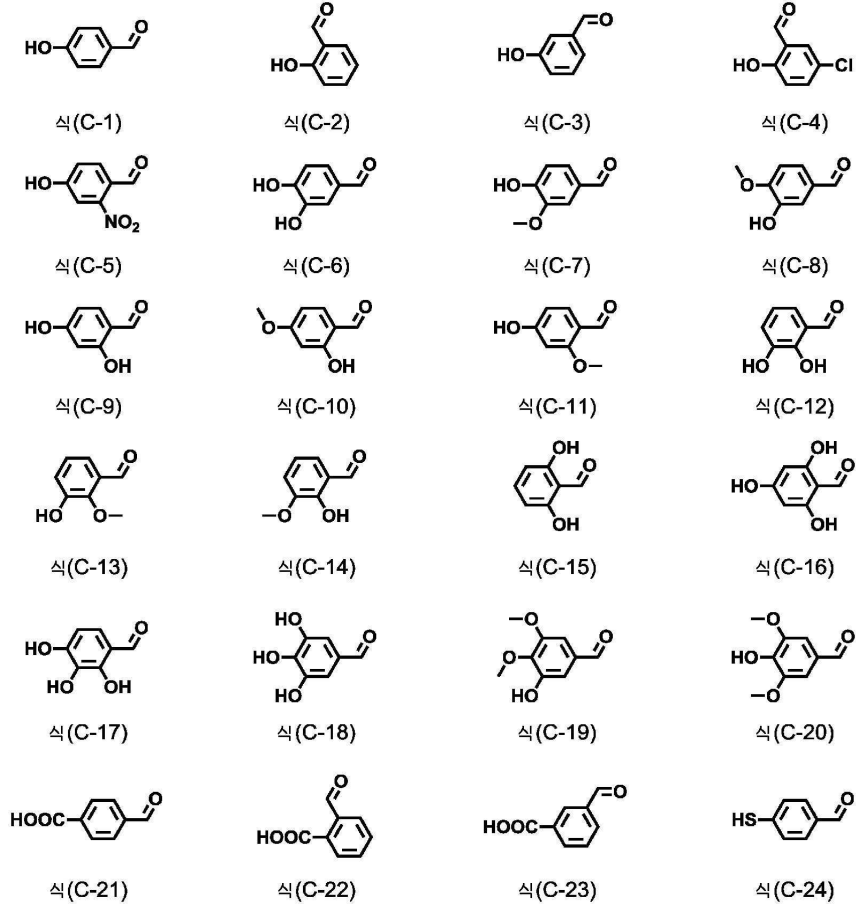
(B-17) 중, a, b, c, d는 각각 0 또는 1이며, a+b+c+d=1이다.

[0153]

[0154]

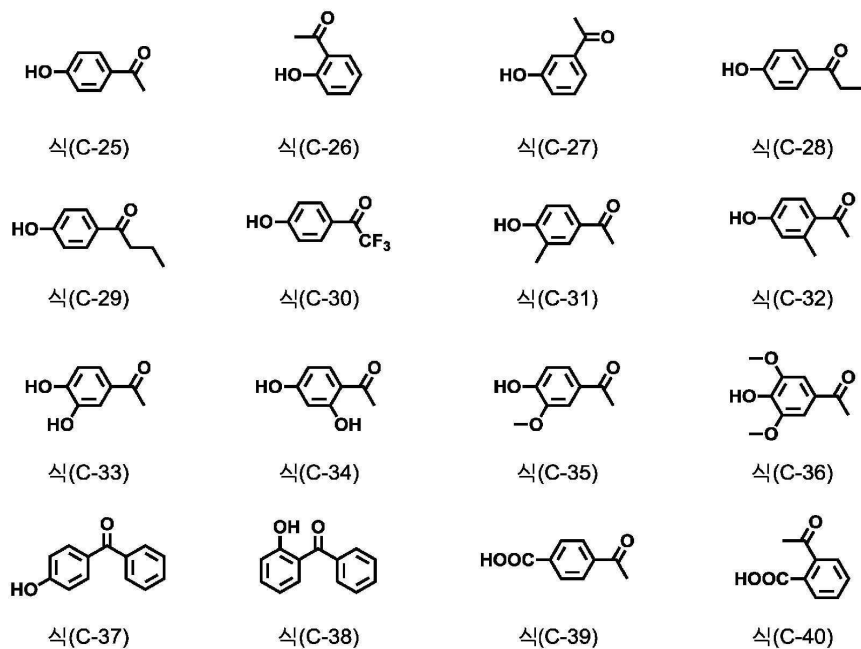
본원의 카르보닐기를 갖는 활성 프로톤 화합물로는, 예를 들어 하기 식(C-1) 내지 (C-40)을 예시할 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0155] [화학식 16-1]



[0156]

[0157] [화학식 16-2]



[0158]

[0159] 상기 반응에서 이용되는 에폭시기를 활성화시키는 촉매로는, 예를 들어 에틸트리페닐포스포늄브로마이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드와 같은 제4급포스포늄염, 벤질트리에틸암모늄클로라이드와 같은 제4급암모늄염을 들 수 있다. 그 사용량은, 통상, 에폭시기 1당량에 대하여, 0.001 내지 1당량이다.

[0160] 상기의 반응은 무용매로도 행해지는데, 통상 용매를 이용하여 행해진다. 용매로는 반응을 저해하지 않는 것이면 전부 사용할 수 있다. 예를 들어 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸

에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 에테르류를 들 수 있다.

[0161] 반응온도는 통상 40℃ 내지 200℃이다. 반응시간은 반응온도에 따라 다양하게 선택되는데, 통상 30분 내지 50시간 정도이다.

[0162] 이상과 같이 하여 얻어지는 화합물의 중량평균분자량 M_w 는, 통상 200 내지 3,000, 또는 500 내지 2,000이다. 동일하게 하여 얻어지는 폴리머의 중량평균분자량 M_w 는, 통상 1,000 내지 20,000, 또는 2,000 내지 10,000이다.

[0163] [용제]

[0164] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 용제로는, 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C) 기타 성분을 용해할 수 있는 용제이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은 균일한 용액상태로 이용되는 것이므로, 그 도포성능을 고려하면, 리소그래피공정에 일반적으로 사용되는 용제를 병용하는 것이 주장된다.

[0165] 그러한 용제로는, 예를 들어, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 메틸이소부틸카르비놀, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 유산에틸, 유산프로필, 유산이소프로필, 유산부틸, 유산이소부틸, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산이소프로필, 포름산부틸, 포름산이소부틸, 포름산아밀, 포름산이소아밀, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 아세트산헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 프로피온산부틸, 프로피온산이소부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 부티르산이소프로필, 부티르산부틸, 부티르산이소부틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산메틸, 2-하이드록시-3-메틸부티르산메틸, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시프로필아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸부티레이트, 아세도아세트산메틸, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸부틸케톤, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 4-헵탄온, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 4-메틸-2-펜탄올, 및 γ -부티로라톤 등을 들 수 있다. 이들 용제는 단독으로, 또는 2종 이상의 조합으로 사용할 수 있다.

[0166] 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 시클로헥사논, 등이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0167] [가교제]

[0168] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스트가교제를 포함하지 않는다.

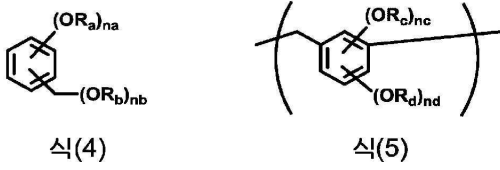
[0169] 보다 구체적으로는, 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이며, 메톡시메틸화글리콜우릴, 부톡시메틸화글리콜우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 부톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 또는 메톡시메틸화티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 포함하지 않는다.

[0170] 바람직하게는, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 분자내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 가교제도 포함하지 않는다.

[0171] 이러한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 가교제로는, 하기 식(4)의 부분구조를 갖는

화합물이나, 하기 식(5)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0172] [화학식 17]



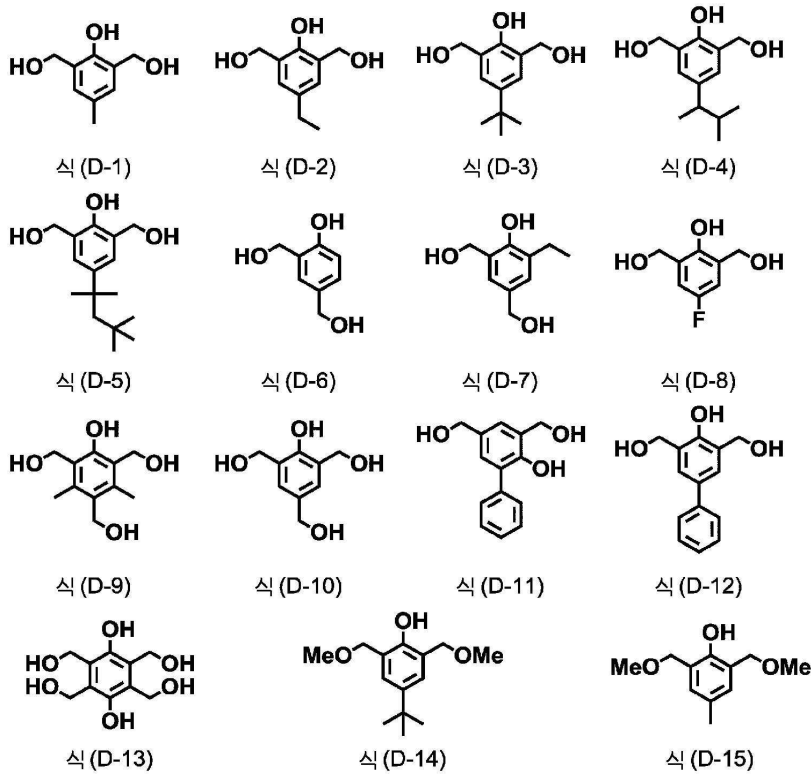
[0173]

상기 R_a, R_b, R_c, 및 R_d는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다. na, nb, nc 및 nd는 각각 0 내지 3의 정수를 나타낸다. 상기 알킬기는 상술의 예시를 이용할 수 있다.

[0175]

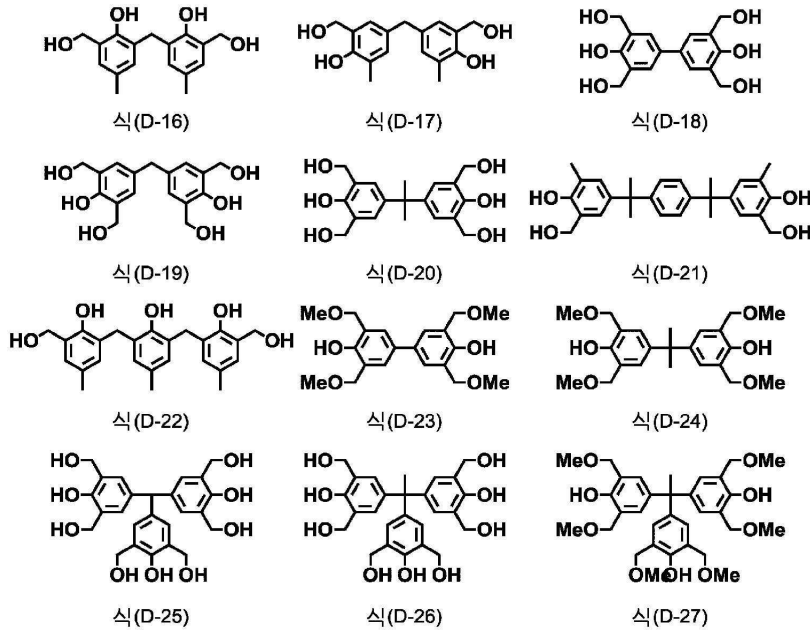
식(4) 및 식(5)의 화합물, 폴리머, 올리고머는 이하에 예시된다.

[0176] [화학식 18]



[0177]

[0178] [화학식 19]



[0179]

[0180] [프로톤산 경화촉매]

[0181] 따라서 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 가교제와 함께 관용되는 프로톤산 경화촉매도 포함하지 않는다.

[0182] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 프로톤산 경화촉매로는, 무기산, 설펜산 화합물(예를 들어, p-톨루엔설펜산, 트리플루오로메탄설펜산, 피리디늄p-톨루엔설펜산, 4-페놀설펜산, 캄페르설펜산, 4-클로로벤젠설펜산, 벤젠디설펜산, 1-나프탈렌설펜산), 옥살산, 말레산, 헥사민산, 프탈산, 살리실산, 5-설펜살리실산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산, 나프탈렌카르본산 및 그들의 혼합물을 들 수 있다.

[0183] 바람직하게는, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 산발생제도 포함하지 않는다. 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 산발생제로는, 열산발생제나 광산발생제를 들 수 있다.

[0184] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 열산발생제로는, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에논, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 기타 유기설펜산알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0185] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 광산발생제로는, 오늄염 화합물, 설펜이미드 화합물, 및 디설펜닐디아조메탄 화합물 등을 들 수 있다.

[0186] 바람직하게는, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 오늄염 화합물도 포함하지 않는다. 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 오늄염 화합물로는 디페닐요오도늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄트리플루오로메탄설펜에이트, 디페닐요오도늄노나플루오로노말부탄설펜에이트, 디페닐요오도늄퍼플루오로노말옥탄설펜에이트, 디페닐요오도늄캄페르설펜에이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄캄페르설펜에이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄설펜에이트 등의 요오도늄염 화합물, 및 트리페닐설펜늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설펜늄노나플루오로노말부탄설펜에이트, 트리페닐설펜늄캄페르설펜에이트 및 트리페닐설펜늄트리플루오로메탄설펜에이트 등의 설펜늄염 화합물 등을 들 수 있다.

[0187] 바람직하게는, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 설펜이미드 화합물도 포함되지 않는다. 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 설펜이미드 화합물로는, 예를 들어 N-(트리플루오로메탄설펜닐옥시)석신이미드, N-(노나플루오로노말부탄설펜닐옥시)석신이미드, N-(캄페르설펜닐옥시)석신이미드 및 N-(트리플루오로메탄설펜닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수 있다.

[0188] 바람직하게는, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 디설펜닐디아조메탄 화합물도 포함하지 않는다. 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 포함되지 않는 디설펜닐디아조메탄 화합물로는, 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸설펜닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실설펜닐)디아조메탄, 비스(페닐설펜닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설펜닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤젠설펜닐)디아조메탄, 및 메틸설펜닐-p-톨루엔설펜닐디아조메탄 등을 들

수 있다.

[0189] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 디시아노스티릴기를 갖는 폴리머(P) 또는 상기 디시아노스티릴기를 갖는 화합물(C)이, 각각 에폭시기를 함유하는 폴리머 전구체(PP) 또는 에폭시기를 함유하는 화합물 전구체(PC)와, 활성 프로톤 화합물과의 반응생성물인 경우, 미반응의 활성 프로톤 화합물(예를 들어 카르보산을 갖는 화합물)을 포함하지 않는다. 미반응의 활성 프로톤 화합물이 존재할 가능성이 있는 경우에는, 자체 공지의 방법으로 제거할 수도 있다.

[0190] [기타 성분]

[0191] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 핀홀이나 스트리이션 등의 발생이 없고, 표면얼룩에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 계면활성제를 배합할 수 있다. 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352(주식회사토크프로덕츠제, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30N, R-40, R-40N, R-40LM(DIC주식회사제, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠주식회사제, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스주식회사제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산폴리머 KP341(신에쓰화학공업주식회사제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은, 레지스트 하층막재료의 전체고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 사용할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 사용할 수도 있다. 계면활성제가 사용되는 경우, 그 비율로는, 레지스트 하층막 형성 조성물의 고형분 100질량부에 대하여 0.0001 내지 5질량부, 또는 0.001 내지 1질량부, 또는 0.01 내지 0.5질량부이다.

[0192] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 흡광제, 레올로지조정제, 접착보조제 등을 첨가할 수 있다. 레올로지조정제는, 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키기에 유효하다. 접착보조제는, 반도체기판 또는 레지스트와 하층막의 밀착성을 향상시키기에 유효하다.

[0193] 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. 상기 흡광제는 통상, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하의 비율로 배합된다.

[0194] 레올로지조정제는, 주로 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키고, 특히 베이킹공정에 있어서, 레지스트 하층막의 막두께균일성의 향상이나 홀 내부에의 레지스트 하층막 형성 조성물의 충전성을 높일 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산유도체, 디노말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트, 옥틸데실아디페이트 등의 아디프산유도체, 디노말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말레이트 등의 말레산유도체, 메틸올레이트, 부틸올레이트, 테트라하이드로푸르푸릴올레이트 등의 올레산유도체, 또는 노말부틸스테아레이트, 글리세틸스테아레이트 등의 스테아르산유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지조정제는, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 30질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0195] 접착보조제는, 주로 기판 혹은 레지스트와 레지스트 하층막 형성 조성물의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리되지 않도록 하기 위한 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸메틸올클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸메틸올에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴

이미다졸 등의 실라잔류, 메틸올트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 실란류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조디아졸, 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, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0196] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 고형분은 통상 0.1 내지 70질량%, 바람직하게는 0.1 내지 60질량%로 한다. 고형분은 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 용제를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 있어서의 상기 폴리머(P)와 상기 화합물(C)과의 합계의 비율은, 1 내지 100질량%, 50 내지 100질량%, 80 내지 100질량%의 순으로 바람직하다.

[0197] 레지스트 하층막 형성 조성물이 균일한 용액상태인지 여부를 평가하는 척도 중 하나는, 특정의 마이크로필터의 통과성을 관찰하는 것인데, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 구멍직경 0.1 μ m의 마이크로필터를 통과하여, 균일한 용액상태를 나타낸다.

[0198] 상기 마이크로필터재질로는, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌), PFA(테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐 에테르 공중합체) 등의 불소계 수지, PE(폴리에틸렌), UPE(초고분자량 폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), PSF(폴리설폰), PES(폴리에테르설폰), 나일론을 들 수 있는데, PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌)제인 것이 바람직하다.

[0199] [기판]

[0200] 본 발명에 있어서, 반도체장치의 제조에 사용되는 기판에는, 예를 들어, 실리콘웨이퍼기판, 실리콘/이산화실리콘피복기판, 실리콘나이트라이드기판, 유리기판, ITO기판, 폴리이미드기판, 및 저유전율재료(low-k재료)피복기판 등이 포함된다.

[0201] 한편, 최근에는, 반도체 제조공정의 3차원 실장분야에 있어서, 반도체칩간의 배선길이단축화에 따른 고속응답성, 전력절약화를 목적으로 FOWLP프로세스가 적용되기 시작하고 있다. 반도체칩간의 배선을 작성하는 RDL(재배선)공정에서는, 배선부재로서 구리(Cu)가 사용되고, 구리배선이 미세화됨에 따라, 반사방지막(레지스트 하층막 형성 조성물)을 적용할 필요가 있다. 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 표면에 구리를 포함하는 기판에도 호적하게 적용할 수 있다.

[0202] [레지스트 하층막 및 반도체장치의 제조방법]

[0203] 이하, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트 하층막 및 반도체장치의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0204] 상기한 반도체장치의 제조에 사용되는 기판(예를 들어, 표면에 구리를 포함하는 기판)의 위에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물이 도포되고, 그 후, 용제를 제거함으로써 레지스트 하층막이 형성된다.

[0205] 용제를 제거하는 조건으로는, 온도 80 $^{\circ}$ C 내지 400 $^{\circ}$ C, 시간 0.3 내지 60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 온도 150 $^{\circ}$ C 내지 350 $^{\circ}$ C, 시간 0.5 내지 2분간이다. 여기서, 형성되는 하층막의 막두께로는, 예를 들어, 10 내지 1000nm이며, 또는 20 내지 500nm이며, 또는 30 내지 400nm이며, 또는 50 내지 300nm이다.

[0206] 한편, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 멜라민, 요소, 벤조구아나민, 또는 글리콜우릴로부터 유도된 알킬화아미노플라스트가교제를 포함하지 않고, 프로톤산 경화촉매를 포함하지 않으므로, 형성되는 레지스트 하층막은 미경화 레지스트 하층막이다.

[0207] 또한, 본 발명에 따른 유기레지스트 하층막 상에 무기레지스트 하층막(하드마스크)을 형성할 수도 있다. 예를 들어, W02009/104552A1에 기재된 실리콘함유 레지스트 하층막(무기레지스트 하층막) 형성 조성물을 스펀코트로 형성하는 방법 외에, Si계의 무기재료막을 CVD법 등으로 형성할 수 있다.

[0208] 다음에 그 미경화 레지스트 하층막의 위에 레지스트막, 예를 들어 포토레지스트의 층이 형성된다. 포토레지스트의 층의 형성은, 주지의 방법, 즉, 포토레지스트 조성물 용액의 하층막 상에의 도포 및 베이크(소성)에 의해 행할 수 있다. 포토레지스트의 막두께로는 예를 들어 50 내지 10000nm이며, 또는 100 내지 2000nm이다.

[0209] 미경화 레지스트 하층막의 위에 형성되는 포토레지스트로는 노광에 사용되는 광에 감광하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네가티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트의 어느 것이나 사용할 수 있다. 노블락 수지

와 1,2-나프토퀴논디아지드설폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리가용성 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 및 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트 등이 있다. 예를 들어, 시플레이사제 상품명 APEX-E, 스미토모화학공업주식회사제 상품명 PAR710, 및 신에쓰화학공업주식회사제 상품명 SEPR430 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334(2000), Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364(2000)나 Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374(2000)에 기재되어 있는 바와 같은, 함불소원자폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.

[0210] 다음에, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트 패턴을 형성한다. 우선, 소정의 마스크를 통과하여 노광이 행해진다. 노광에는, 근자외선, 원자외선, 또는 극단자외선(예를 들어, EUV(파장 13.5nm)) 등이 이용된다. 구체적으로는, i선(파장 365nm), KrF엑시머레이저(파장 248nm), ArF엑시머레이저(파장 193nm) 및 F₂ 엑시머레이저(파장 157nm) 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, i선(파장 365nm)이 바람직하다. 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열(post exposure bake)을 행할 수도 있다. 노광 후 가열은, 가열온도 70℃ 내지 150℃, 가열시간 0.3 내지 10분간에서 적당히, 선택된 조건으로 행해진다.

[0211] 또한, 본 발명에서는 레지스트로서 포토레지스트를 대신하여 전자선리소그래피용 레지스트를 이용할 수 있다. 전자선레지스트로는 네가티브형, 포지티브형 어느 것이나 사용할 수 있다. 산발생제와 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어지는 화학증폭형 레지스트, 알칼리가용성 바인더와 산발생제와 산에 의해 분해되어 레지스트의 알칼리용해속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어지는 화학증폭형 레지스트, 산발생제와 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 레지스트의 알칼리용해속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어지는 화학증폭형 레지스트, 전자선에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어지는 비화학증폭형 레지스트, 전자선에 의해 절단되어 알칼리용해속도를 변화시키는 부위를 갖는 바인더로 이루어지는 비화학증폭형 레지스트 등이 있다. 이들 전자선레지스트를 이용한 경우에도 조사원을 전자선으로 하여 포토레지스트를 이용한 경우와 마찬가지로 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0212] 다음에, 현상액에 의해 현상이 행해진다. 이에 따라, 예를 들어 포지티브형 포토레지스트가 사용된 경우는, 노광된 부분의 포토레지스트가 제거되어, 포토레지스트의 패턴이 형성된다.

[0213] 현상액으로는, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리금속수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화4급암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민수용액 등의 알칼리성 수용액을 예로서 들 수 있다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상의 조건으로는, 온도 5 내지 50℃, 시간 10 내지 600초로부터 적당히 선택된다.

[0214] 본 발명에서는 기관 상에 유기하층막(하층)을 성막한 후, 그 위에 무기하층막(중간층)을 성막하고, 다시 그 위에 포토레지스트(상층)를 피복할 수 있다. 이에 따라 포토레지스트의 패턴폭이 좁아지고, 패턴무너짐을 방지하기 위해 포토레지스트를 얇게 피복한 경우에도, 적절한 에칭가스를 선택함으로써 기관의 가공이 가능해진다. 예를 들어, 포토레지스트에 대하여 충분히 빠른 에칭속도가 되는 불소계 가스를 에칭가스로 하여 레지스트 하층막으로 가공이 가능하며, 또한 무기하층막에 대하여 충분히 빠른 에칭속도가 되는 불소계 가스를 에칭가스로 하여 기관의 가공이 가능하며, 또한 유기하층막에 대하여 충분히 빠른 에칭속도가 되는 산소계 가스를 에칭가스로 하여 기관의 가공을 행할 수 있다.

[0215] 그리고, 이와 같이 하여 형성된 포토레지스트의 패턴을 보호막으로 하여 무기하층막의 제거가 행해지고, 다음에 패턴화된 포토레지스트 및 무기하층막으로 이루어지는 막을 보호막으로 하여, 유기하층막의 제거가 행해진다. 마지막으로, 패턴화된 무기하층막 및 유기하층막을 보호막으로 하여, 반도체기관의 가공이 행해진다.

[0216] 우선, 포토레지스트가 제거된 부분의 무기하층막을 드라이에칭에 의해 제거하고, 반도체기관을 노출시킨다. 무기하층막의 드라이에칭에는 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 일산화탄소, 아르곤, 산소, 질소, 육불화황, 디플루오로메탄, 삼불화질소 및 삼불화염소, 염소, 트리클로로보란 및 디클로로보란 등의 가스를 사용할 수 있다. 무기하층막의 드라이에칭에는 할로젠계 가스를 사용하는 것이 바람직하고, 불소계 가스에 의한 것이 보다 바람직하다. 불소계 가스로는, 예를 들어, 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 및 디플루오

로메탄(CH₂F₂) 등을 들 수 있다.

- [0217] 그 후, 패턴화된 포토레지스트 및 무기하층막으로 이루어지는 막을 보호막으로 하여 유기하층막의 제거가 행해진다.
- [0218] 실리콘원자를 많이 포함하는 무기하층막은, 산소계 가스에 의한 드라이에칭으로는 제거되기 어려우므로, 유기하층막의 제거는 자주 산소계 가스에 의한 드라이에칭에 의해 행해진다.
- [0219] 마지막으로, 반도체기판의 가공이 행해진다. 반도체기판의 가공은 불소계 가스에 의한 드라이에칭에 의해 행해지는 것이 바람직하다.
- [0220] 불소계 가스로는, 예를 들어, 테트라플루오로메탄(CF₄), 퍼플루오로시클로부탄(C₄F₈), 퍼플루오로프로판(C₃F₈), 트리플루오로메탄, 및 디플루오로메탄(CH₂F₂) 등을 들 수 있다.
- [0221] 또한, 미경화 레지스트 하층막의 상층에는, 포토레지스트의 형성 전에 유기계의 반사방지막을 형성할 수 있다. 거기서 사용되는 반사방지막 조성물로는 특별히 제한은 없고, 지금까지 리소그래피 프로세스에 있어서 관용되고 있는 것 중에서 임의로 선택하여 사용할 수 있고, 또한, 관용되고 있는 방법, 예를 들어, 스피너, 코터에 의한 도포 및 소성에 의해 반사방지막의 형성을 행할 수 있다.
- [0222] 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 형성되는 미경화 레지스트 하층막은, 또한, 리소그래피 프로세스에 있어서 사용되는 광의 파장에 따라서는, 그 광에 대한 흡수를 갖는 경우가 있다. 그리고, 그러한 경우에는, 기판으로부터의 반사광을 방지하는 효과를 갖는 반사방지막으로서 기능할 수 있다. 나아가, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물로 형성된 하층막은 하드마스크로서도 기능할 수 있는 것이다. 본 발명의 하층막은, 기판과 포토레지스트와의 상호작용을 방지하기 위한 층, 포토레지스트에 이용되는 재료 또는 포토레지스트에의 노광시에 생성되는 물질의 기판에의 악작용을 방지하는 기능을 갖는 층, 가열소성시에 기판으로부터 생성되는 물질의 상층포토레지스트에의 확산을 방지하는 기능을 갖는 층, 및 반도체기판 유전체층에 의한 포토레지스트층의 포이즈닝효과를 감소시키기 위한 배리어층 등으로서 사용하는 것도 가능하다.
- [0223] 한편, 프로세스공정의 간략화나 기판데미지 저감, 비용삭감을 목적으로 드라이에칭제거를 대신하여, 약액을 이용한 웨트에칭제거에 의한 수법도 검토되고 있다. 그러나, 종래의 레지스트 하층막 형성 조성물로부터의 레지스트 하층막은, 원래, 레지스트도포시에 레지스트와의 믹싱을 억제하기 위해, 용제내성을 갖는 경화막으로 할 필요가 있다. 또한, 레지스트 패턴닝시에는, 레지스트를 해상하기 위해 현상액을 이용할 필요가 있는데, 이 현상액에도 내성이 필요불가결해진다. 따라서, 경화막이, 레지스트용제나 현상액에 불용성이고 웨트에칭액에만 가용성을 갖게 하는 것은, 종래의 기술로는 어려웠다. 그러나, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물에 따르면, 이러한 웨트에칭액에 가용인 레지스트 하층막을 제공할 수 있다.
- [0224] 웨트에칭액으로는, 예를 들어, 유기용매를 포함하는 것이 바람직하고, 산성 화합물 또는 염기성 화합물을 포함할 수도 있다. 유기용제로는, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 들 수 있다. 산성 화합물로는, 무기산 혹은 유기산을 들 수 있고, 무기산으로는, 염산, 황산, 질산, 인산 등을 들 수 있고, 유기산으로는, p-톨루엔설포산, 트리플루오로메탄설포산, 살리실산, 5-설포살리실산, 4-페놀설포산, 캄퍼설포산, 4-클로로벤젠설포산, 벤젠디설포산, 1-나프탈렌설포산, 아세트산, 프로피온산, 트리플루오로아세트산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산, 나프탈렌카르보산 등을 들 수 있다. 또한, 염기성 화합물로는, 무기염기 혹은 유기염기를 들 수 있고, 무기염기로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속수산화물, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화4급암모늄, 에탄올아민, 프로필아민, 디에틸아미노에탄올, 에틸렌디아민 등의 아민을 들 수 있다. 나아가, 상기 웨트에칭액은 유기용매를 1종만을 사용할 수 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 산성 화합물 또는 염기성 화합물을 1종만을 사용할 수 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 산성 화합물 또는 염기성 화합물의 배합량은 웨트에칭액에 대하여, 0.01 내지 20중량%이며, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%이며, 특히 바람직하게는, 0.2 내지 1중량%이다. 또한, 웨트 에칭액으로서 바람직하게는, 염기성 화합물을 포함하는 유기용매이며, 특히 바람직하게는 디메틸설폭사이드와 수산화테트라메틸암모늄을 포함하는 혼합액이다.
- [0225] 한편, 최근에는, 반도체 제조공정의 3차원 실장분야에 있어서, FOWLP(Fan-Out Wafer Level Package)프로세스가 적용되기 시작하고 있고, 구리배선을 형성하는 RDL(재배선)공정에 있어서, 레지스트 하층막을 적용할 수 있다.
- [0226] 대표적인 RDL공정에 있어서는, 이하에 설명되는데 이것으로 한정되지 않는다. 우선, 반도체칩 상에 감광성 절

연막을 성막시킨 후, 광조사(노광)와 현상에 의한 패터닝을 행함으로써, 반도체칩 전극부를 개구시킨다. 계속해서, 배선부재가 되는 구리배선을 도금공정에 의해 형성하기 위한 구리의 시드층을 스퍼터링에 의해 성막한다. 나아가, 레지스트 하층막과 포토레지스트층을 차례로 성막한 후, 광조사와 현상을 행하고, 레지스트의 패터닝을 행한다. 불필요한 레지스트 하층막은 드라이에칭에 의해 제거되고, 노출된 레지스트 패턴간의 구리시드층 상에 전해구리도금을 행하여, 제1의 배선층이 되는 구리배선을 형성한다. 나아가, 불필요한 레지스트 및 레지스트 하층막 및 구리시드층을 드라이에칭 또는 웨트에칭 또는 그 양방에 의해 제거한다. 나아가, 형성된 구리배선층을 재차 절연막으로 피복한 후, 구리시드층, 레지스트 하층막, 레지스트의 순으로 성막하고, 레지스트 패터닝, 레지스트 하층막제거, 구리도금을 행함으로써, 제2의 구리배선층을 형성한다. 이 공정을 반복하여, 목적의 구리배선을 형성시킨 후, 전극취출용의 범프를 형성시킨다.

[0227] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 레지스트 하층막을 웨트에칭으로 제거하는 것이 가능하므로, 이러한 RDL공정에 있어서의 레지스트 하층막으로서, 프로세스공정의 간략화나 가공기관에의 데미지 저감의 관점에서, 특히 호적하게 이용할 수 있다.

[0228] 실시예

[0229] 다음에 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0230] 하기 합성예에서 얻어진 폴리머의 중량평균분자량의 측정에 이용한 장치 등을 나타낸다.

[0231] 장치: 토소주식회사제 HLC-8320GPC

[0232] GPC칼럼: Shodex [등록상표] · Asahipak [등록상표] (쇼와덴코주식회사)

[0233] 칼럼온도: 40℃

[0234] 유량: 0.35mL/분

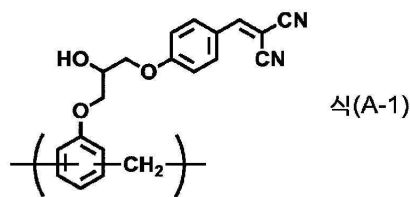
[0235] 용리액: 테트라하이드로푸란(THF)

[0236] 표준시료: 폴리스티렌(토소주식회사)

[0237] <합성예 1>

[0238] 페놀노블락형 에폭시 수지(제품명: DEN, 다우·케미칼사제, 에폭시 관능가: 5.55eq./kg) 15.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 10.17g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 1.41g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 39.87g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 24시간 가열환류하였다. 계속해서, 말로노니트릴 5.50g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 34.99g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 다시 4시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-1)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 2100이었다.

[0239] [화학식 20]

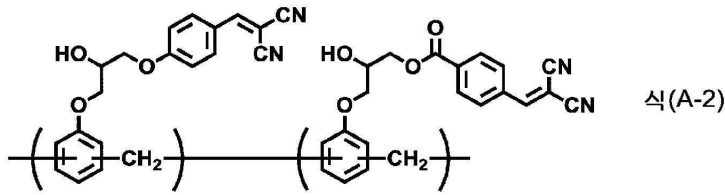


[0240]

[0241] <합성예 2>

[0242] 페놀노블락형 에폭시 수지(제품명: DEN, 다우·케미칼사제, 에폭시 관능가: 5.55eq./kg) 12.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 4.07g, 테레프탈알데히드산 5.00, 테트라부틸포스포늄브로마이드 1.13g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 33.30g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 23시간 가열환류하였다. 계속해서, 말로노니트릴 4.40g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 28.77g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 다시 4시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-2)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 2400이었다.

[0243] [화학식 21]

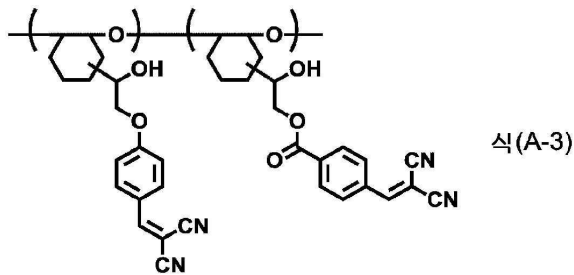


[0244]

[0245] <합성에 3>

[0246] 시클로hexan형 에폭시 수지(제품명: EHPE3150, 다이셀주식회사제, 에폭시 관능가: 5.99eq./kg) 12.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 4.39g, 테레프탈알데히드산 5.40, 테트라부틸포스포늄브로마이드 1.22g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 34.50g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 23시간 가열환류하였다. 다시, 말로노니트릴 4.75g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 30.25g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 계속해서 4시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-3)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 5400이었다.

[0247] [화학식 22]

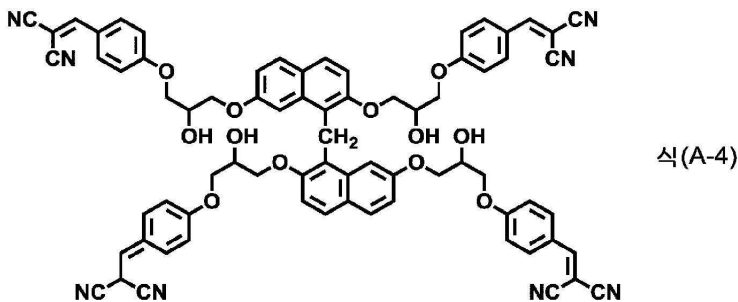


[0248]

[0249] <합성에 4>

[0250] 나프탈렌형 에폭시 수지(제품명: EPICLON HP-4710, DIC주식회사제, 에폭시 관능가: 5.81eq./kg) 9.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 6.39g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.89g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 24.42g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 24시간 가열환류하였다. 계속해서, 말로노니트릴 3.46g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 21.63g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 다시 6시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-4)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 1700이었다.

[0251] [화학식 23]

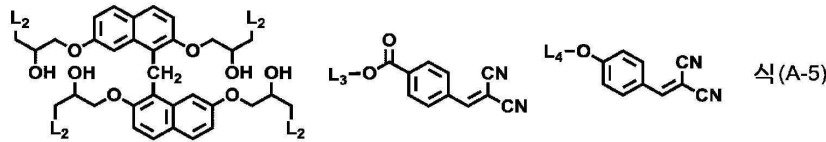


[0252]

[0253] <합성에 5>

[0254] 나프탈렌형 에폭시 수지(제품명: EPICLON HP-4710, DIC주식회사제, 에폭시 관능가: 5.81eq./kg) 13.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 4.62g, 테레프탈알데히드산 5.67g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 1.28g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 36.86g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 23시간 가열환류하였다. 계속해서, 말로노니트릴 4.99g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 32.13g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 다시 4시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-5)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량 Mw는 1900이었다.

[0255] [화학식 24]

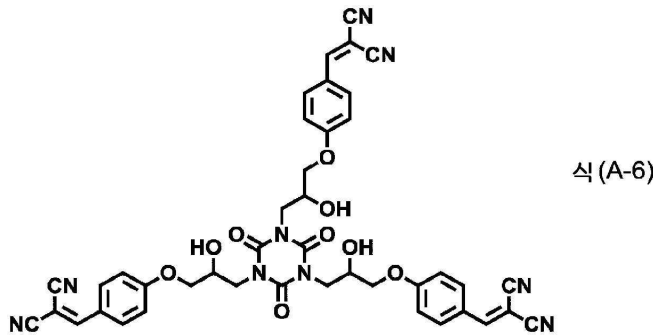


[0256] (L_2 는 L_3 및 L_4 와의 결합부분을 나타낸다)

[0257] <합성에 6>

[0258] 트리아진형 에폭시 화합물(제품명: TEPIC, 닛산화학주식회사제, 에폭시 관능가:10.03eq./kg) 10.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 12.25g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 0.85g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 53.90g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 23시간 가열환류하였다. 계속해서, 말로노니트릴 6.63g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 15.46g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 다시 5시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-6)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 800이었다.

[0259] [화학식 25]

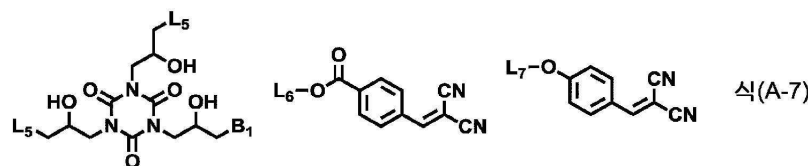


[0260]

[0261] <합성에 7>

[0262] 트리아진형 에폭시 화합물(제품명: TEPIC, 닛산화학주식회사제, 에폭시 관능가: 10.03eq./kg)9.00g, 4-하이드록시벤즈알데히드 5.51g, 테레프탈알데히드산 6.78g, 테트라부틸포스포늄브로마이드 1.53g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 34.23g을 반응플라스크에 첨가하고, 질소분위기하, 23시간 가열환류하였다. 계속해서, 말로노니트릴 5.96g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 32.93g으로 용해시킨 용액을 계 내에 첨가하고, 다시 4시간 가열환류하였다. 얻어진 반응생성물은 식(A-7)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 900이었다.

[0263] [화학식 26]



[0264] (L_5 는 L_6 및 L_7 과의 결합부분을 나타낸다)

[0265] <실시에 1>

[0266] 상기 식(A-2)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 22.7중량%) 9.26g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 1.21g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 19.53g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0267] <실시에 2>

[0268] 상기 식(A-3)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 22.3중량%) 9.40g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 12.23g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조

제하였다.

- [0269] <실시예 3>
- [0270] 상기 식(A-4)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 29.4중량%) 7.14g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 14.49g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0271] <실시예 4>
- [0272] 상기 식(A-5)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 23.4중량%) 8.97g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 12.66g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0273] <실시예 5>
- [0274] 상기 식(A-6)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 25.8중량%) 8.14g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.49g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0275] <실시예 6>
- [0276] 상기 식(A-7)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 23.9중량%) 8.77g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 12.86g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0277] <비교예 1>
- [0278] 상기 식(A-1)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 22.9중량%) 7.58g에, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.35g, 가교촉매로서 피리디늄-p-톨루엔설포네이트 0.02g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.69g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0279] <비교예 2>
- [0280] 상기 식(A-2)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 22.7중량%) 7.98g에, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.27g, 가교촉매로서 피리디늄-p-톨루엔설포네이트 0.02g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.36g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0281] <비교예 3>
- [0282] 상기 식(A-3)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 22.3중량%) 8.12g에, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.27g, 가교촉매로서 피리디늄-p-톨루엔설포네이트 0.02g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 13.22g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.37g을 첨가하여, 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.
- [0283] [광학상수의 평가]
- [0284] 광학상수의 측정으로서, 실시예 1 내지 실시예 6에서 조제된 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을 막두께 50nm 정도가 되도록, 스핀코터로 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 핫플레이트 상에서 200℃, 90초간 가열하였다. 얻어진 레지스트 하층막을 분광엘립소미터(VUV-VASE, J.A.Woolam제)를 이용하여, 파장 193nm(ArF 엑시머레이저광파장), 248nm(KrF 엑시머레이저광파장) 및 365nm(i선파장)에 있어서의 n값(굴절률) 및 k값(감쇠계수)을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0285] [표 1]

[표 1]

실시예	n/k (193nm)	n/k (248nm)	n/k (365nm)
실시예 1	1.56/0.62	1.76/0.09	1.77/0.11
실시예 2	1.67/0.19	1.61/0.13	1.74/0.20
실시예 3	1.61/0.31	1.86/0.46	1.87/0.37
실시예 4	1.56/0.33	1.86/0.43	1.83/0.13
실시예 5	1.81/0.41	1.63/0.18	1.92/0.51
실시예 6	1.75/0.45	1.60/0.11	1.84/0.22

[0286]

[0287] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 6에서는 193nm, 248nm 및 365nm에 적당한 n값 및 k값을 갖고 있는 점에서, 실시예 1 내지 6에 의해 얻어진 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 얻어진 도포막은, ArF엑시머레이저, KrF엑시머레이저, i선 등의 방사선을 이용한 리소그래피공정에 있어서, 바람직하지 않은 레지스트 패턴의 요인이 되는 하지기판으로부터의 반사(정재파)를 억제할 수 있는 반사방지기능을 가지므로, 레지스트 하층막으로서 유용하다.

[0288] [레지스트용제에 대한 박리성 시험]

[0289] 레지스트용제(유기용제)에 대한 제거성 평가로서, 실시예 1 내지 실시예 6에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 100nm 막두께의 구리기판 상에 도포하고, 200℃, 90초간 가열함으로써, 막두께 170nm가 되도록 레지스트 하층막을 성막하였다. 다음에, 상기 레지스트 하층막 조성물을 도포한 구리기판을 일반적인 레지스트용제인 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME) 또는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 중에 실온에서 1분간 침지하고, 침지 후에 있어서의 도포막의 제거성을 육안으로 관찰하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 도포막이 제거된 경우는, 레지스트용제(유기용제)에 대한 내성을 갖지 않는 것으로 판단하고, 제거되지 않은 경우는 내성을 갖는 것으로 판단하였다.

[0290] [표 2]

[표 2]

실시예	레지스트용제에 대한 도포막의 제거성	
	PGME	PGMEA
실시예 1	박리없음	박리없음
실시예 2	박리없음	박리없음
실시예 3	박리없음	박리없음
실시예 4	박리없음	박리없음
실시예 5	박리없음	박리없음
실시예 6	박리없음	박리없음

[0291]

[0292] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물에 있어서, 구리기판 상에서의 도포막은 PGME 및 PGMEA에 의해 제거(박리)되지 않은 것으로부터, 이들 유기용제(레지스트용제)에 대하여 양호한 약액내성을 갖고 있다고 할 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물로부터 얻어진 도포막은,

레지스트용제에 의해 바람직하지 않은 박리현상이 일어나지 않으므로, 레지스트 하층막으로서 유용하다.

[0293] [레지스트 현상액에 대한 제거성 시험]

[0294] 레지스트 현상액(알칼리수용액)에의 제거성 평가로서, 실시예 1 내지 실시예 6에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 100nm 막두께의 구리기판 상에 도포하고, 200℃, 90초간 가열함으로써, 막두께 170nm가 되도록 레지스트 하층막을 성막하였다. 다음에, 상기 레지스트 하층막 조성물을 도포한 구리기판을 알칼리수용액인 2.38 중량% 수산화테트라메틸암모늄(테트라메틸암모늄하이드록사이드: TMAH)수용액(제품명: NMD-3, 도쿄오카공업주식회사제) 중에 실온에서 1분간 침지하고, 침지 후에 있어서의 도포막의 제거성을 육안으로 관찰하였다. 그 결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 도포막이 제거된 경우는, 레지스트현상액(알칼리수용액)에 대한 내성을 갖지 않는 것으로 판단하고, 제거되지 않은 경우는 내성을 갖는 것으로 판단하였다.

[0295] [표 3]

[표 3]

실시예	레지스트 현상액에 대한 도포막의 제거성 (2.38중량% TMAH수용액)
실시예 1	박리없음
실시예 2	박리없음
실시예 3	박리없음
실시예 4	박리없음
실시예 5	박리없음
실시예 6	박리없음

[0296]

[0297] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물에 있어서, 구리기판 상에서의 도포막은 TMAH수용액에 대하여 제거(박리)되지 않은 것으로부터, 레지스트현상액(알칼리수용액)에 대하여 양호한 약액내성을 갖고 있다고 할 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물로부터 얻어진 도포막은, 레지스트 현상액에 의해 바람직하지 않은 박리현상을 억제할 수 있으므로, 알칼리수용액으로의 현상공정을 필요로 하는 레지스트 하층막으로서 유용하다.

[0298] [웨트에칭약액에의 제거성 시험]

[0299] 웨트에칭약액(염기성 유기용제)에의 제거성 평가로서, 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 및 비교예 3에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 100nm 막두께의 구리기판 상에 도포하고, 200℃, 90초간 가열함으로써, 막두께 170nm가 되도록 레지스트 하층막을 성막하였다. 다음에, 상기 레지스트 하층막 조성물을 도포한 구리기판을 염기성 유기용제인 0.5중량% 수산화테트라메틸암모늄((TMAH)의 디메틸설폭사이드용액 중에 50℃에서 5분간 침지하고, 침지 후에 있어서의 도포막의 제거성을 육안으로 관찰하였다. 그 결과를 표 4에 나타낸다. 한편, 도포막이 제거된 경우는, 염기성 유기용제에 대하여 양호한 제거성(박리성)을 갖는 것으로 판단하고, 제거되지 않은 경우는 양호한 제거성(박리성)을 갖지 않는 것으로 판단하였다.

[0300] [표 4]

[표 4]

실시에	웨트에칭약액에 대한 도포막의 제거성 (0.5중량% TMAH의 디메틸설폭사이드용액)
실시에 1	전부 박리
실시에 2	전부 박리
실시에 3	전부 박리
실시에 4	전부 박리
실시에 5	전부 박리
실시에 6	전부 박리
비교예 1	박리 없음
비교예 3	일부 박리

[0301]

[0302] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물은, 비교예 1 및 비교예 3의 레지스트 하층막 조성물과 비교하여, 구리기판 상에서의 도포막은 웨트에칭약액(염기성유기용제)에 대하여 충분한 제거성이 얻어졌다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물로부터 얻어진 도포막은 웨트에칭약액에 대하여, 양호한 제거성(박리성)을 나타낼 수 있으므로, 레지스트 하층막을 웨트에칭약액으로 제거하는 반도체 제조 공정에 있어서 유용하다.

[0303] [웨트에칭약액에의 용해성 시험]

[0304] 웨트에칭약액(염기성 유기용제)에의 용해성 평가로서, 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 실리콘웨이퍼기판 상에 도포하고, 200℃, 90초간 가열함으로써, 막두께 170nm가 되도록 레지스트 하층막을 성막하였다. 다음에, 성막된 상기 레지스트 하층막을 기관으로부터 박리하고, 얻어진 도포막을 염기성 유기용제인 0.5중량% 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)의 디메틸설폭사이드용액 중에 50℃에서 5분간 침지하고, 침지 후에 있어서의 도포막의 용해성을 육안으로 관찰하였다. 그 결과를 표 5에 나타낸다. 한편, 도포막이 용해된 경우는, 웨트에칭약액에 대하여 양호한 용해성을 갖는 것으로 판단하고, 용해되지 않은 경우(불용)는 양호한 용해성을 갖지 않는 것으로 판단하였다.

[0305] [표 5]

[표 5]

실시예	웨트에칭약액에 대한 도포막의 용해성 (0.5중량% TMAH의 디메틸설폭사이드용액)
실시예 1	용해
실시예 2	용해
실시예 3	용해
실시예 4	용해
실시예 5	용해
실시예 6	용해
비교예 1	불용
비교예 2	불용
비교예 3	불용

[0306]

[0307] 상기의 결과로부터, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물은, 비교예 1 내지 비교예 3의 레지스트 하층막 조성물과 비교하여, 도포막은 웨트에칭약액(염기성 유기용제)에 대하여 충분한 용해성이 얻어졌다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물로부터 얻어진 도포막은 웨트에칭약액에 대하여 양호한 용해성을 나타내므로, 레지스트 하층막을 웨트에칭약액으로 제거하는 반도체 제조공정에 있어서 유용하다. 특히, 실시예 1 내지 실시예 6의 레지스트 하층막 조성물로부터 얻어지는 도포막은, 웨트에칭약액으로 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 충분한 용해성도 나타내는 점에서, 이물(디펙트)이 되는 제거된 막(박리막)이 약액 중에 불균일하게 분산됨으로써 발생하는 바람직하지 않은 약액의 오염을 방지하는 것이 가능하므로, 레지스트 하층막으로서 보다 유용하다.

산업상 이용가능성

[0309] 본 발명에 따르면, 주로 유기용제인 레지스트용제나 알칼리수용액인 레지스트 현상액에 양호한 내성을 나타내면서, 웨트에칭약액에만 제거성, 바람직하게는 용해성을 나타내는 레지스트 하층막을 제공할 수 있다.