



등록특허 10-2796661



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월16일

(11) 등록번호 10-2796661

(24) 등록일자 2025년04월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) *C08G 59/40* (2006.01)*H01L 21/027* (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/11 (2013.01)*C08G 59/40* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7032612

(22) 출원일자(국제) 2020년05월01일

심사청구일자 2023년03월28일

(85) 번역문제출일자 2021년10월08일

(65) 공개번호 10-2022-0007588

(43) 공개일자 2022년01월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/018436

(87) 국제공개번호 WO 2020/226141

국제공개일자 2020년11월12일

(30) 우선권주장

JP-P-2019-088345 2019년05월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100133965 A*

JP2017116803 A

WO2009104685 A1

WO2013168610 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

낫산 가가쿠 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 죠오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고

(72) 발명자

와카야마, 히로유키

일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 낫산 가가쿠 가부시키가이샤 재료
과학 연구소내

미즈오치, 류타

일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 낫산 가가쿠 가부시키가이샤 재료
과학 연구소내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 지환식 화합물 말단의 중합체를 포함하는 레지스트 하층막형성 조성물

(57) 요 약

원하는 레지스트패턴을 형성할 수 있는 레지스트 하층막을 형성하기 위한 조성물, 및 이 레지스트 하층막형성 조성물을 이용한 레지스트패턴 제조방법, 반도체장치의 제조방법을 제공한다. 폴리머의 말단에, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있고 또한 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환을 포함하고, 추가로 유기용매를 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물이다. 상기 지방족환은, 탄소원자수 3~10의 단환식 또는 다환식 지방족환이다. 상기 다환식 지방족환은, 비시클로화 또는 트리시클로화이다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/027 (2013.01)

(72) 발명자

시미즈, 쇼우

일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 낫산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과
학 연구소내

소메야, 야스노부

일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사
사쿠라, 635, 낫산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과
학 연구소내

명세서

청구범위

청구항 1

폴리머 및 유기용매를 포함하는 레지스트 하층막형성 조성물로서,

상기 폴리머는,

폴리머의 말단에, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있고 또한 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환을 포함하고,

폴리머의 주쇄 중에, 디설파이드결합을 포함하는,

레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 지방족환이, 탄소원자수 3~10의 단환식 또는 다환식 지방족환이, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 다환식 지방족환이, 비시클로화 또는 트리시클로화인, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 지방족환이, 적어도 1개의 불포화결합을 갖는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 치환기가, 하이드록시기, 직쇄상 혹은 분지쇄상의 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 1~20의 알콕시기, 탄소원자수 1~10의 아실옥시기 및 카르복시기로부터 선택되는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 6

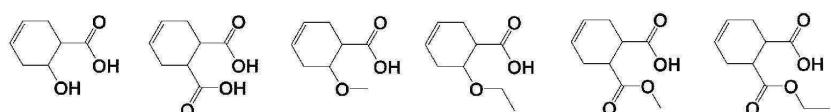
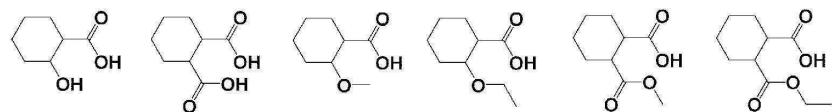
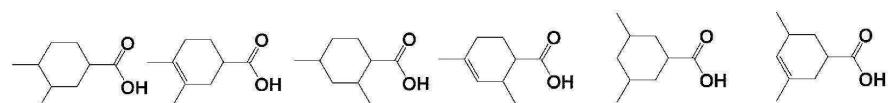
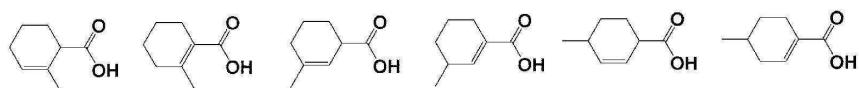
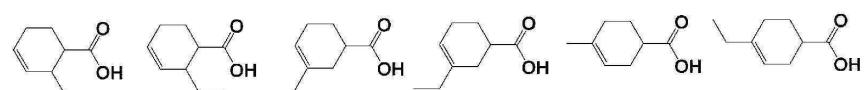
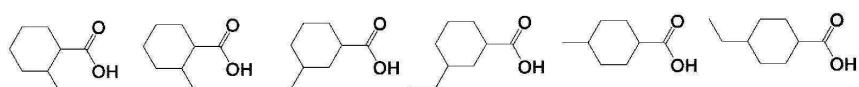
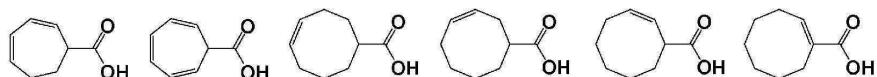
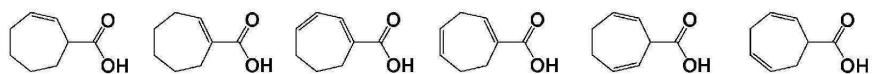
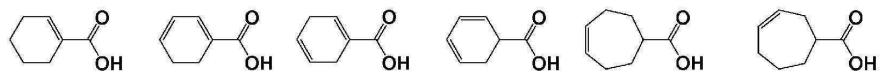
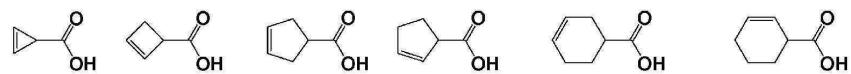
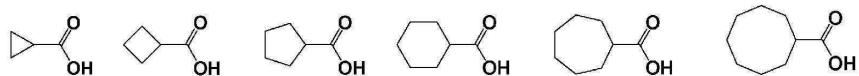
폴리머 및 유기용매를 포함하는 레지스트 하층막형성 조성물로서,

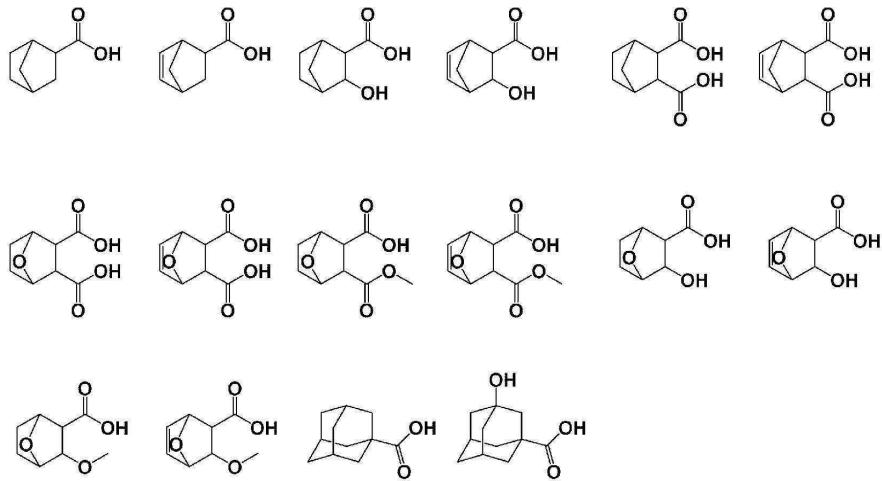
상기 폴리머는,

폴리머의 말단에, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있고 또한 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환을 포함하고,

상기 지방족환은, 하기 기재된 화합물을 상기 폴리머의 말단에 결합하여 얻은,

레지스트 하층막형성 조성물.

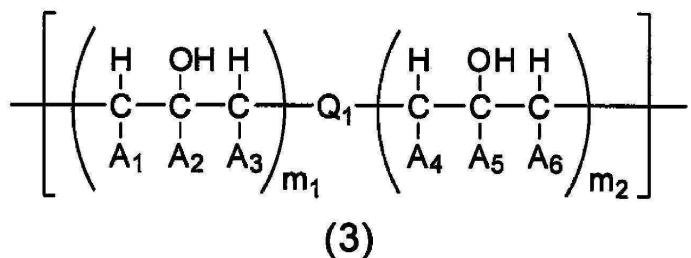




청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리머가, 하기 식(3)으로 표시되는 적어도 1종의 구조단위를 주쇄에 갖는, 레지스트 하층막형성 조성물.

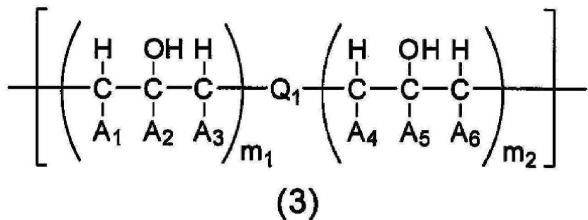


(식(3) 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q_1 은 2가의 유기기를 나타내고, m_1 및 m_2 는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 폴리머가, 하기 식(3)으로 표시되는 적어도 1종의 구조단위를 주쇄에 갖는, 레지스트 하층막형성 조성물.

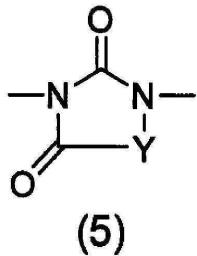


(식(3) 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q_1 은 2가의 유기기를 나타내고, m_1 및 m_2 는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)

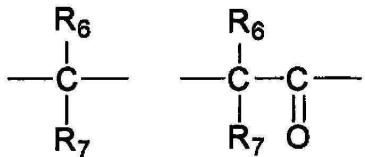
청구항 9

제7항에 있어서,

상기 식(3)에 있어서, Q₁은 하기 식(5)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, 레지스트 하층막형성 조성물.



(식 중, Y는 하기 식(6) 또는 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.)



(6)

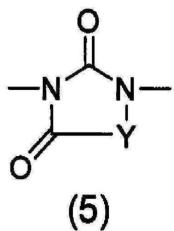
(7)

(식 중, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 폐닐기를 나타내고, 상기 폐닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고, 또는 R₆과 R₇은 서로 결합하여, 이 R₆ 및 R₇과 결합한 탄소원자와 함께 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

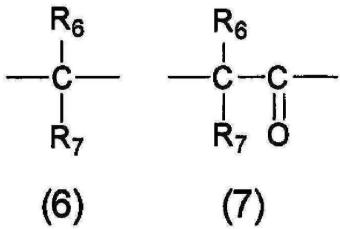
청구항 10

제8항에 있어서,

상기 식(3)에 있어서, Q₁은 하기 식(5)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, 레지스트 하층막형성 조성물.



(식 중, Y는 하기 식(6) 또는 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.)



(식 중, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 폐닐기를 나타내고, 상기 폐닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고, 또는 R₆과 R₇은 서로 결합하여, 이 R₆ 및 R₇과 결합한 탄소원자와 함께 탄소원자수 3~6의 환을

형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 폴리머가, 주쇄 중에 디설파이드결합을 추가로 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

경화촉매를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 13

제6항에 있어서,

경화촉매를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

가교체를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 15

제6항에 있어서,

가교체를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 레지스트 하층막.

청구항 17

반도체기판 상에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고 베이크하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이크하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 패터닝된 기판의 제조방법.

청구항 18

반도체기판 상에, 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물로 이루어지는 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정과,

레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 그 후의 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정과,

형성된 상기 레지스트패턴을 개재하여 상기 레지스트 하층막을 에칭함으로써 패턴화된 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

패턴화된 상기 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정,

을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 특히 최첨단(ArF, EUV, EB 등)의 리소그래피

프로세스에 이용되는 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 레지스트 하층막을 적용한 레지스트패턴부착기판의 제조방법, 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

종래부터 반도체장치의 제조에 있어서, 레지스트 조성물을 이용한 리소그래피에 의한 미세가공이 행해지고 있다. 상기 미세가공은, 실리콘웨이퍼 등의 반도체기판 상에 포토레지스트 조성물의 박막을 형성하고, 그 위에 디바이스의 패턴이 그려진 마스크패턴을 개재하여 자외선 등의 활성광선을 조사하고, 현상하여, 얻어진 포토레지스트패턴을 보호막으로 하여 기판을 예칭처리함으로써, 기판표면에, 상기 패턴에 대응하는 미세요철을 형성하는 가공법이다. 최근, 반도체디바이스의 고집적도화가 진행되고, 사용되는 활성광선도, 종래 사용되고 있던 i 선(파장 365nm), KrF액시머레이저(파장 248nm), ArF액시머레이저(파장 193nm)에 더하여, 최첨단의 미세가공에는 EUV광(파장 13.5nm) 또는 EB(전자선)의 실용화가 검토되고 있다. 이에 수반하여, 활성광선의 반도체기판으로부터의 난반사, 정재파의 영향이 큰 문제가 되고 있다. 이에 이 문제를 해결하기 위해, 레지스트와 반도체기판의 사이에 반사방지막(Bottom Anti-Reflective Coating: BARC)을 마련하는 방법이 널리 검토되고 있다. 해당 반사방지막은 레지스트 하층막이라고도 칭해진다. 이러한 반사방지막으로는, 그 사용의 용이함 등으로부터, 흡광부위를 갖는 폴리머 등으로 이루어지는 유기반사방지막에 대하여 수많은 검토가 행해지고 있다.

[0003]

특허문헌 1에는, 다환식 지방족환을 갖는 반복단위구조를 폴리머의 주쇄에 함유하는 이 폴리머를 포함하는 반도체장치 제조의 리소그래피 공정에 이용하는 레지스트 하층막형성 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 특정구조를 말단에 갖는 폴리머를 포함하는 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) 일본특허공개 2009-093162호 공보

(특허문헌 0002) 국제공개 2013/141015호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

레지스트 하층막에 요구되는 특성으로는, 예를 들어, 상층에 형성되는 레지스트막과의 인터랙션이 일어나지 않는 것(레지스트용제에 불용인 것), 레지스트막에 비해 드라이에칭속도가 빠른 것을 들 수 있다.

[0006]

EUV노광을 수반하는 리소그래피의 경우, 형성되는 레지스트패턴의 선폭은 32nm 이하가 되고, EUV노광용의 레지스트 하층막은, 종래보다도 막두께를 얇게 형성하여 이용된다. 이러한 박막을 형성할 때, 기판 표면, 사용하는 폴리머 등의 영향에 의해, 편홀, 응집 등이 발생하기 쉽고, 결함이 없는 균일한 막을 형성하는 것이 곤란하였다.

[0007]

한편, 레지스트패턴 형성시에, 현상공정에 있어서, 레지스트막을 용해할 수 있는 용제, 통상은 유기용제를 이용하여 상기 레지스트막의 미노광부를 제거하고, 해당 레지스트막의 노광부를 레지스트패턴으로서 남기는 방법이 채용되는 경우가 있다. 이러한 네가티브현상 프로세스에 있어서는, 레지스트패턴의 밀착성의 개선이 큰 과제가 되고 있다.

[0008]

또한, 레지스트패턴 형성시의 LWR(Line Width Roughness, 라인 · 위드스 · 러프니스, 선폭의 변동(러프니스))의 악화를 억제하고, 양호한 직사각형형상을 갖는 레지스트패턴을 형성하는 것, 및 레지스트감도의 향상이 요구되고 있다.

[0009]

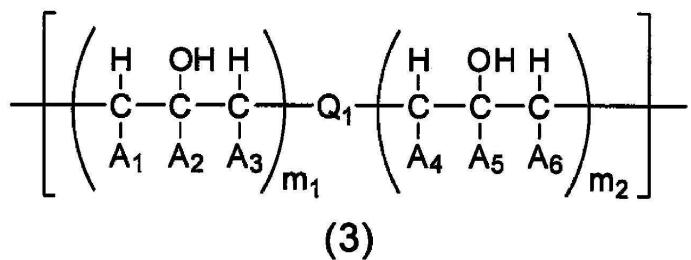
본 발명은, 상기 과제를 해결한, 원하는 레지스트패턴을 형성할 수 있는 레지스트 하층막을 형성하기 위한 조성물, 및 이 레지스트 하층막형성 조성물을 이용하는 레지스트패턴 형성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

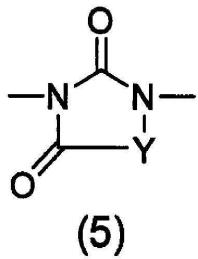
[0010]

본 발명은 이하를 포함한다.

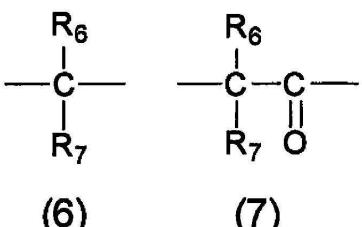
- [0011] [1] 폴리머의 말단에, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있고 또한 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환을 포함하고, 추가로 유기용매를 포함하는, 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0012] [2] 상기 지방족환이, 탄소원자수 3~10의 단환식 또는 다환식 지방족환인, [1]에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0013] [3] 상기 다환식 지방족환인, 비시클로화 또는 트리시클로화인, [2]에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0014] [4] 상기 지방족환인, 적어도 1개의 불포화결합을 갖는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0015] [5] 상기 치환기가, 하이드록시기, 칙쇄상 혹은 분지쇄상의 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 1~20의 알콕시기, 탄소원자수 1~10의 아실옥시기 및 카르복시기로부터 선택되는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0016] [6] 상기 폴리머가, 하기 식(3)으로 표시되는 적어도 1종의 구조단위를 주쇄에 갖는, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0017] [화학식 1]



- [0018] [0019] (식(3) 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q_1 은 2가의 유기기를 나타내고, m_1 및 m_2 는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)
- [0020] [7] 상기 식(3)에 있어서, Q_1 은 하기 식(5)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는, [6]에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0021] [화학식 2]



- [0022] [0023] (식 중, Y는 하기 식(6) 또는 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.)
- [0024] [화학식 3]



- [0026] (식 중, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고, 또는 R₆과 R₇은 서로 결합하여, 이 R₆ 및 R₇과 결합한 탄소원자와 함께 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)
- [0027] [8] 상기 폴리머가, 주체 중에 디설파이드결합을 추가로 포함하는, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0028] [9] 경화촉매를 추가로 포함하는, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0029] [10] 가교제를 추가로 포함하는, [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물.
- [0030] [11] [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 레지스트 하층막.
- [0031] [12] 반도체기판 상에 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물을 도포하고 베이크하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이크하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 패터닝된 기판의 제조방법.
- [0032] [13] 반도체기판 상에, [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막형성 조성물로 이루어지는 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
- [0033] 상기 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0034] 레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 그 후의 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정과,
- [0035] 형성된 상기 레지스트패턴을 개재하여 상기 레지스트 하층막을 에칭함으로써 패턴화된 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,
- [0036] 패턴화된 상기 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정,
- [0037] 을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체장치의 제조방법.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물은, 해당 레지스트 하층막형성 조성물에 포함되는 폴리머(또는 중합체라고도 한다)의 말단이, 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환, 나아가 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환으로 캡핑되어 있는 것을 특징으로 하는 것이며, 이러한 폴리머 및 유기용매, 바람직하게는 추가로 가교제 및/또는 가교반응을 촉진시키는 화합물(경화촉매)을 함유하는 조성물이다. 본원의 리소그래피용 레지스트 하층막형성 조성물은, 이러한 구성으로 함으로써, 양호한 직각형형상을 갖는 레지스트패턴의 형성(패턴무너짐이 발생하지 않는다), 레지스트패턴 형성시의 LWR악화의 억제 및 감도의 향상을 달성할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 《용어의 설명》
- [0040] 본 발명에 있어서 이용되는 용어는, 달리 특별히 언급하지 않는 한, 이하의 정의를 가진다.
- [0041] 「탄소원자수 1~10의 알킬기」로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프

로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 이코데실기(イコデシル基) 등을 들 수 있다.

[0042] 「탄소원자수 1~20의 알콕시기」로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로록시기, i-프로록시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로록시기, 1,2-디메틸-n-프로록시기, 2,2-디메틸-n-프로록시기, 1-에틸-n-프로록시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로록시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로록시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로록시기, 및 1-에틸-2-메틸-n-프로록시기, 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기, 노보니옥시기(ノルボルニオキシ基), 아다만틸옥시기, 아다만탄메틸옥시기, 아다만탄에틸옥시기, 테트라시클로데카닐옥시기, 트리시클로데카닐옥시기 등을 들 수 있다.

[0043] 「탄소원자수 1~10의 아실옥시기」로는, 하기 식(20):

[화학식 4]

Z-COO-* 식 (20)

[0045] [0046] (식(20) 중, Z는 수소원자, 또는 상기 「탄소원자수 1~10의 알킬기」 중의 「탄소원자수 1~9의 알킬기」를 나타내고, *은 상기 「지방족환」과의 결합부분을 나타낸다.)로 표시되는 것을 말한다.

[0047] 「탄소원자수 3~6의 알케닐기」로는, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-n-프로필에테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-메틸-1-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-시클로펜틸기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜틸기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

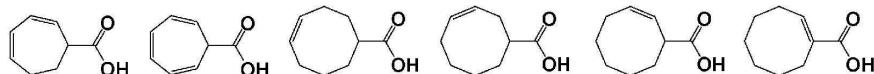
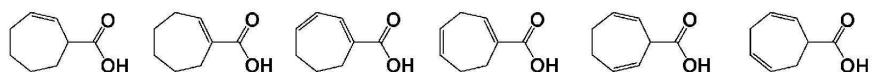
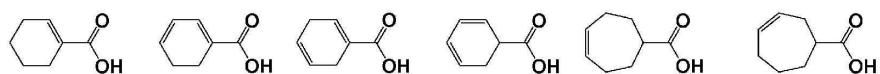
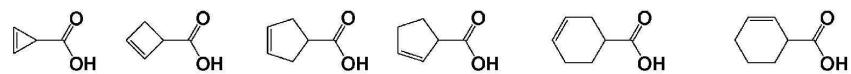
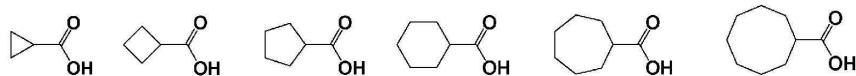
[0048] 「탄소원자수 1~6의 알킬티오기」로는, 메틸티오기, 에틸티오기, 프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기 및 헥실티오기 등을 들 수 있다.

[0049] 「할로젠원자」로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있다.

- [0050] 「탄소원자수 6~40의 아릴렌기」로는, 페닐렌기, o-메틸페닐렌기, p-메틸페닐렌기, o-클로르페닐렌기, m-클로르페닐렌기, p-클로르페닐렌기, o-플루오로페닐렌기, p-플루오로페닐렌기, o-메톡시페닐렌기, p-메톡시페닐렌기, p-니트로페닐렌기, p-시아노페닐렌기, 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.
- [0051] <레지스트 하층막형성 조성물>
- [0052] 본원의 레지스트 하층막형성 조성물은, 이 레지스트 하층막형성 조성물이 포함하는 폴리머의 말단에, 탄소-탄소 결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있는 지방족환, 추가로 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환을 포함하고, 추가로 유기용매를 포함한다.
- [0053] 탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있다란, 본원의 지방족환의 탄소-탄소결합의 사이에 -O-, -S-결합을 포함하는 것을 말한다.
- [0054] 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환이란, 본원의 지방족환의 수소원자의 전부 또는 일부가, 예를 들어 하이드록시기, 칙쇄상 혹은 분지쇄상의 탄소원자수 1~10의 알킬기, 탄소원자수 1~20의 알콕시기, 탄소원자수 1~10의 아실옥시기 및 카르복시기로 치환되어 있는 것을 말한다.
- [0055] 상기 지방족환이, 탄소원자수 3~10의 단환식 또는 다환식 지방족환인 것이 바람직하다.
- [0056] 「탄소원자수 3~10의 단환식 또는 다환식 지방족환」의 일례로는, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥센, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸, 스피로비시클로펜탄, 비시클로[2.1.0]펜탄, 비시클로[3.2.1]옥탄, 트리시클로[3.2.1.0^{2,7}]옥탄, 스피로[3,4]옥탄, 노보난, 노보넨, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데칸(아다만탄) 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 다환식 지방족환이, 비시클로환 또는 트리시클로환인 것이 바람직하다.
- [0058] 이들 중, 비시클로환으로는, 노보난, 노보넨, 스피로비시클로펜탄, 비시클로[2.1.0]펜탄, 비시클로[3.2.1]옥탄, 스피로[3,4]옥탄 등을 들 수 있다.
- [0059] 이들 중, 트리시클로환으로는, 트리시클로[3.2.1.0^{2,7}]옥탄, 트리시클로[3.3.1.1^{3,7}]데칸(아다만탄)을 들 수 있다.
- [0060] 상기 지방족환이, 적어도 1개의 불포화결합(예를 들어 2중결합, 3중결합)을 갖는 것이 바람직하다. 상기 지방족환이, 1개~3개의 불포화결합을 갖는 것이 바람직하다. 상기 지방족환이, 1개 또는 2개의 불포화결합을 갖는 것이 바람직하다. 상기 불포화결합은 2중결합인 것이 바람직하다.
- [0061] 「탄소-탄소결합이 헤테로원자로 중단되어 있을 수도 있고 또한 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 지방족환」의 구체예로는, 하기 기재의 화합물을 이 폴리머의 말단에 자체공지의 방법으로 반응시킴으로써 유도된다.

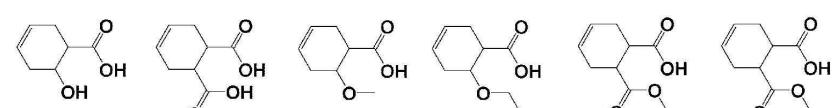
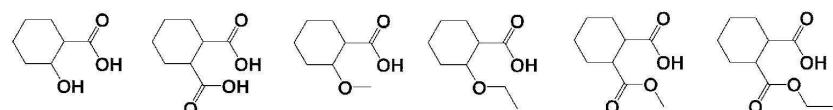
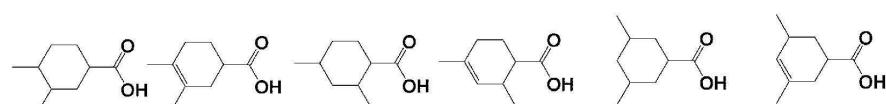
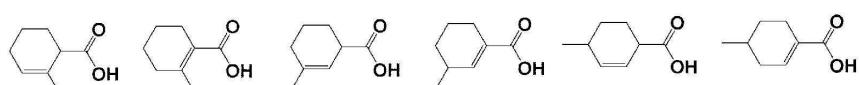
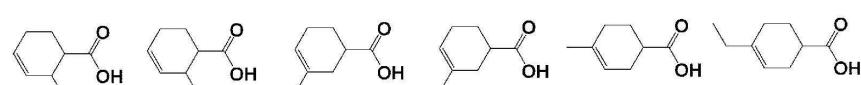
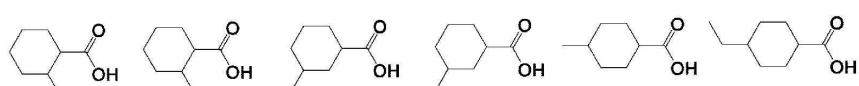
[0062]

[화학식 5]



[0063]

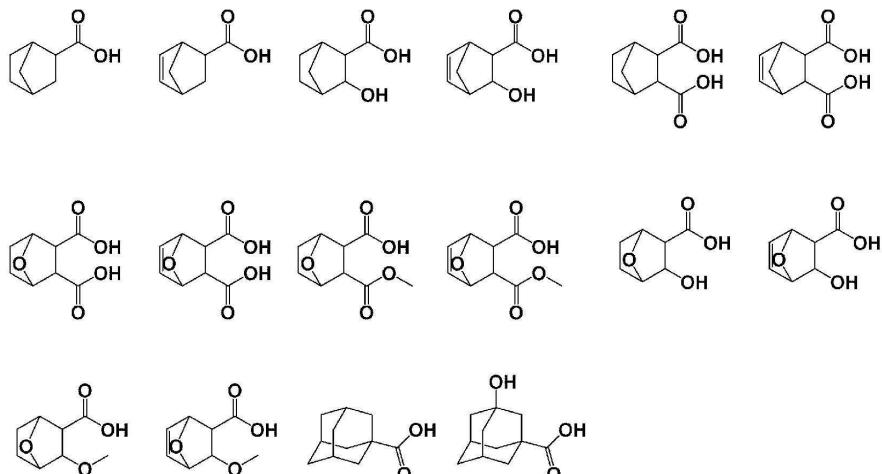
[화학식 6]



[0065]

[0066]

[화학식 7]



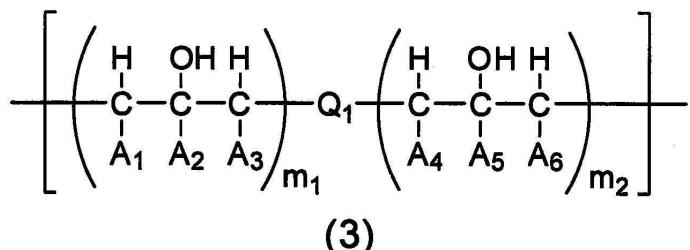
[0067]

[0068]

상기 폴리머가, 하기 식(3)으로 표시되는 적어도 1종의 구조단위를 주체에 갖는 것이 바람직하다.

[0069]

[화학식 8]



[0070]

[0071]

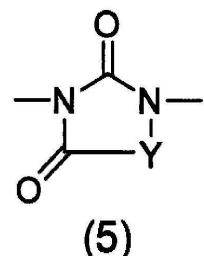
(식(3) 중, A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 및 A_6 은, 각각 독립적으로, 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, Q_1 은 2가의 유기기를 나타내고, m_1 및 m_2 는 각각 독립적으로 0 또는 1을 나타낸다.)

[0072]

상기 식(3)에 있어서, Q_1 은 하기 식(5)로 표시되는 2가의 유기기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0073]

[화학식 9]



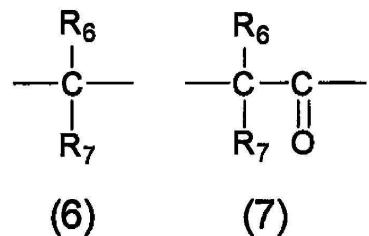
[0074]

[0075]

(식 중, Y는 하기 식(6) 또는 식(7)로 표시되는 2가의 기를 나타낸다.)

[0076]

[화학식 10]



[0077]

[0078] (식 중, R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 3~6의 알케닐기, 벤질기 또는 폐닐기를 나타내고, 상기 폐닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개로 치환되어 있을 수도 있고, 또는 R_6 과 R_7 은 서로 결합하여, 이 R_6 및 R_7 과 결합한 탄소원자와 함께 탄소원자수 3~6의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0079] 「탄소원자수 3~6의 환」으로는, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로펜타디엔 및 시클로헥산을 들 수 있다.

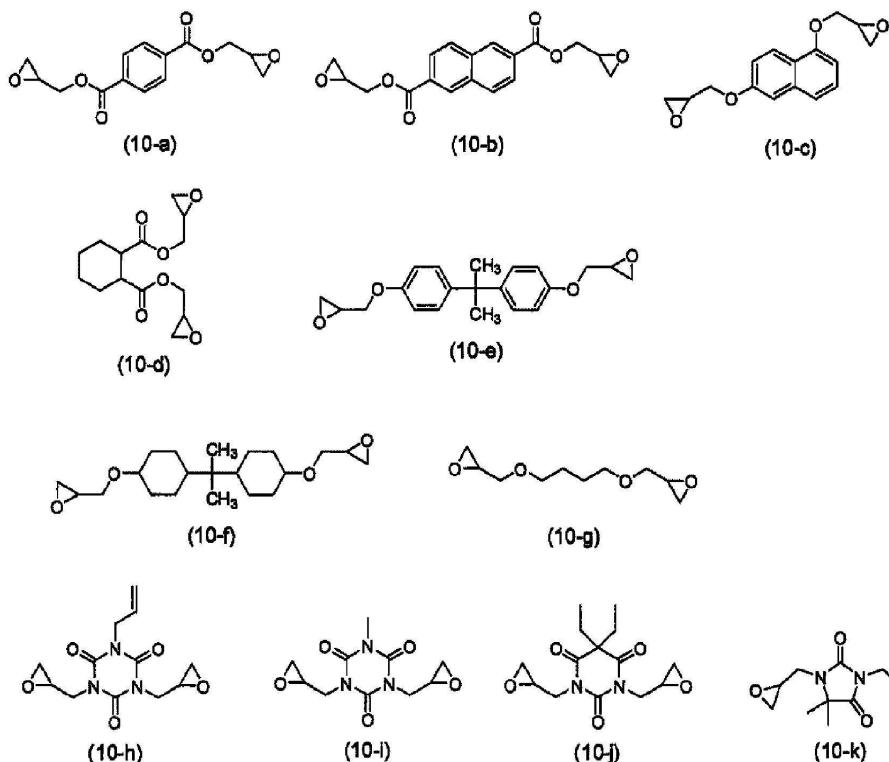
[0080] 상기 폴리머가, 추가로 주쇄 중에 디설파이드결합을 포함하는 것이 바람직하다.

[0081] 상기 폴리머가, 치환기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 6~40의 아릴렌기를 포함하는 것이 바람직하다. 치환기의 의미는, 상술의 내용과 동일하다.

[0082] 해당 폴리머의 중량평균분자량은, 예를 들어 2000~50000이다.

[0083] 상기 식(3)으로 표시되고, m_1 및 m_2 가 1을 나타내는 구조단위를 형성하는 모노머로는, 예를 들어, 하기 식(10-a)~식(10-k)로 표시되는 에폭시기를 2개 가진 화합물,

[0084] [화학식 11]



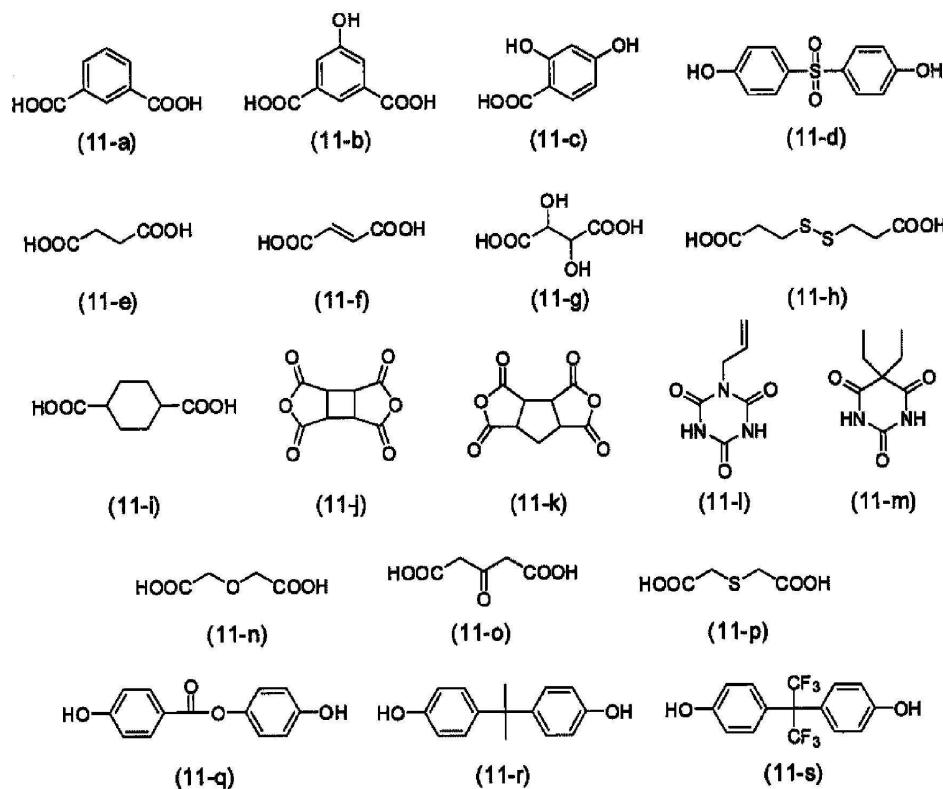
[0085]

[0086] 즉, 1,4-테레프탈산디글리시딜, 2,6-나프탈렌디카르본산디글리시딜, 1,6-디하이드록시나프탈렌디글리시딜, 1,2-시클로헥산디카르본산디글리시딜, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판디글리시딜, 2,2-비스(4-하이드록시시클로헥산)프로판디글리시딜, 1,4-부탄디올디글리시딜, 모노알릴이소시아누르산디글리시딜, 모노메틸이소시아누르산디글리시딜, 5,5-디에틸바르비투르산디글리시딜, 5,5-디메틸히단토인디글리시딜을 들 수 있는데, 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0087] 상기 식(3)으로 표시되고, m_1 및 m_2 가 0으로 표시되는 구조단위를 형성하는 모노머로는, 예를 들어, 하기 식(11-a)~식(11-s)로 표시되는, 카르복실기, 하이드록시페닐기 또는 이미드기를 2개 갖는 화합물, 및 산이무수물,

[0088]

[화학식 12]



[0089]

[0090]

즉, 이소프틸산, 5-하이드록시이소프틸산, 2,4-디하이드록시안식향산, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)설폰, 석신산, 푸마르산, 주석산, 3,3' -디티오디프로페온산, 1,4-시클로헥산디카르본산, 시클로부탄산이무수물, 시클로펜탄산이무수물, 모노알릴이소시아누르산, 5,5-디에틸바르비투르산, 디글리콜산, 아세톤디카르본산, 2,2' -티오디글리콜산, 4-하이드록시안식향산-4-하이드록시페닐, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 1,3-비스(카르복시메틸)-5-메틸이소시아누레이트, 1,3-비스(카르복시메틸)-5-알릴이소시아누레이트를 들 수 있는데, 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0091]

상기 식(3)으로 표시되고 m_1 및 m_2 가 1을 나타내는 구조단위를 형성하는 모노머(2관능)와, 상기 식(3)으로 표시되고, m_1 및 m_2 가 0으로 표시되는 구조단위를 형성하는 모노머(2관능)와의 공중합비(투입중량비)는 예를 들어 1:2~2:1이다.

[0092]

제다가 본원의 폴리머말단에 결합하는 지방족환을 유도하기 위한 모노머(폴리머와 주로 반응하는 부위가 1관능)와, 상기 모노머합계에 대한 투입중량비는, 예를 들어 20:1~5:1이다.

[0093]

「관능」이란, 물질의 화학적 속성이나 화학반응성에 착목(着目)한 개념으로, 관능기라고 할 때에는 각각에 고유의 물성이나 화학반응성이 상정되고 있는데, 본원에서는, 다른 화합물과 결합할 수 있는 반응성 치환기를 말한다.

[0094]

상기 식(3)으로 표시되는 구조단위의 반복수는, 예를 들어 5 이상 10000 이하의 범위이다.

[0095]

본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물에 포함되는 유기용체로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 시클로헵탄온, 4-메틸-2-펜탄올, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 2-하이드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산-2-하이드록시에틸, 3-메톡시프로페온산메틸, 3-메톡시프로페온산에틸, 3-에톡시프로페온산에틸, 3-에톡시프로페온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헵탄온, 메톡시시클로펜탄, 아니솔, γ -부티로락톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 및 N,N-디메틸아세트아미드를 들 수 있다. 이들의 용체는, 단독으로 또는

2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0096] 이들 용매 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0097] 그리고, 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물에 대한 유기용제의 비율은, 예를 들어 50질량% 이상 99.9질량% 이하이다.

[0098] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물에 포함되는 폴리머는, 해당 레지스트 하층막형성 조성물에 대하여, 예를 들어 0.1질량%~50질량%이다.

[0099] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물은, 폴리머 및 유기용제 외에, 가교제, 및 가교반응을 촉진시키는 화합물인 가교촉매(경화촉매)를 포함할 수도 있다. 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물로부터 유기용제를 제외한 성분을 고형분이라 정의하면, 그 고형분은 폴리머 및, 필요에 따라 첨가되는 가교제, 가교촉매 등의 첨가물을 포함한다. 그 첨가제의 비율은, 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물의 고형분에 대하여, 예를 들어 0.1질량%~50질량%, 바람직하게는 1질량%~30질량%이다.

[0100] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물에 임의성분으로서 포함되는 가교제로는, 예를 들어, 헥사메톡시메틸멜라민, 테트라메톡시메틸벤조구아나민, 1,3,4,6-테트라카스(메톡시메틸)글리콜우릴(테트라메톡시메틸글리콜우릴)(POWDERLINK [등록상표] 1174), 1,3,4,6-테트라카스(부톡시메틸)글리콜우릴, 1,3,4,6-테트라카스(하이드록시메틸)글리콜우릴, 1,3-비스(하이드록시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라카스(부톡시메틸)요소, 1,1,3,3-테트라카스(메톡시메틸)요소, 및 3,3',5,5' -테트라카스(메톡시메틸)4,4' -비페놀을 들 수 있다. 상기 가교제가 사용되는 경우, 해당 가교제의 함유비율은, 상기 폴리머에 대하여, 예를 들어 1질량%~50질량%이며, 바람직하게는, 5질량%~30질량%이다.

[0101] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물에 임의성분으로서 포함되는 경화촉매(가교촉매)로는, 예를 들어, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 피리디늄-p-톨루엔설포네이트(피리디늄-p-톨루엔설폰산), 피리디늄-p-하이드록시벤젠설폰산, 피리디늄-트리플루오로메탄설폰산, 시클로헥실p-톨루엔설포네이트, 모르폴린, p-톨루엔설포네이트, 살리실산, 캠퍼설폰산, 5-설포살리실산, 4-클로로벤زن설폰산, 4-하이드록시벤젠설폰산, 벤젠디설폰산, 1-나프탈렌설폰산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산 등의 설폰산 화합물 및 카르본산 화합물을 들 수 있다. 상기 가교촉매가 사용되는 경우, 해당 가교촉매의 함유비율은, 상기 가교제에 대하여, 예를 들어 0.1질량%~50질량%이며, 바람직하게는, 1질량%~30질량%이다.

[0102] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물에는, 핀홀이나 스트리에이션 등의 발생이 없고, 표면얼룩에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 추가로 계면활성제를 첨가할 수 있다. 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주)토캠프로덕츠제, 상품명), 메가黠 F171, F173, R-30(대일본잉크(주)제, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주)제, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스(주)제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다. 이를 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.

[0103] <레지스트 하층막>

[0104] 본 발명에 따른 레지스트 하층막은, 상술한 레지스트 하층막형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.

[0105] 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물이 도포되는 반도체기판으로는, 예를 들어, 실리콘웨이퍼, 게르마늄웨이

페, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물반도체웨이퍼를 들 수 있다.

[0106] 표면에 무기막이 형성된 반도체기판을 이용하는 경우, 해당 무기막은, 예를 들어, ALD(원자층퇴적)법, CVD(화학기상퇴적)법, 반응성 스퍼터법, 이온플레이팅법, 진공증착법, 스판코팅법(스핀온글라스: SOG)에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)막, 질화티탄막, 질화산화티탄막, 텡스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다.

[0107] 이러한 반도체기판 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막형성 조성물을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이크함으로써 레지스트 하층막을 형성한다. 베이크 조건으로는, 베이크온도 100°C~400°C, 베이크시간 0.3분~60분간 중에서 적당히 선택된다. 바람직하게는, 베이크온도 120°C~350°C, 베이크시간 0.5분~30분간, 보다 바람직하게는, 베이크온도 150°C~300°C, 베이크시간 0.8분~10분간이다.

[0108] 형성되는 레지스트 하층막의 막두께로는, 예를 들어 0.001 μm(1nm)~10 μm, 0.002 μm(2nm)~1 μm, 0.005 μm(5nm)~0.5 μm(50nm), 0.001 μm(1nm)~0.05 μm(50nm), 0.002 μm(2nm)~0.05 μm(50nm), 0.003 μm(1nm)~0.05 μm(50nm), 0.004 μm(4nm)~0.05 μm(50nm), 0.005 μm(5nm)~0.05 μm(50nm), 0.003 μm(3nm)~0.03 μm(30nm), 0.003 μm(3nm)~0.02 μm(20nm), 0.005 μm(5nm)~0.02 μm(20nm)이다. 베이크시의 온도가, 상기 범위보다 낮은 경우에는 가교가 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 베이크시의 온도가 상기 범위보다 높은 경우는, 레지스트 하층막이 열에 의해 분해되는 경우가 있다.

[0109] <패터닝된 기판의 제조방법, 반도체장치의 제조방법>

[0110] 패터닝된 기판의 제조방법은 이하의 공정을 거친다. 통상, 레지스트 하층막의 위에 포토레지스트층을 형성하여 제조된다. 레지스트 하층막의 위에 자체공지의 방법으로 도포, 소성하여 형성되는 포토레지스트로는 노광에 사용되는 광으로 감광하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네가티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트의 어느 것이나 사용할 수 있다. 노볼락 수지와 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, 메탈원소를 함유하는 레지스트 등이 있다. 예를 들어, JSR(주)제 상품명 V146G, 시플레이사제 상품명 APEX-E, 스미토모화학공업(주)제 상품명 PAR710, 및 신에쓰화학공업(주)제 상품명 AR2772, 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.

[0111] 노광은, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 행해지고, 예를 들어, i선, KrF액시머레이저, ArF액시머레이저, EUV(극단자외선) 또는 EB(전자선)가 사용되는데, 본원의 레지스트 하층막형성 조성물은, EUV(극단자외선)노광용에 적용되는 것이 바람직하다. 현상에는 알칼리현상액이 이용되고, 현상온도 5°C~50°C, 현상시간 10초~300초로부터 적당히 선택된다. 알칼리현상액으로는, 예를 들어, 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 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 콜린이다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리현상액을 대신하여, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토레지스트의 알칼리용해속도가 향상되어 있지 않은 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다. 상기 공정을 거쳐, 상기 레지스트가 패터닝된 기판을 제조할 수 있다.

[0112] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막을 드라이에칭한다. 그 때, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있는 경우, 그 무기막의 표면을 노출시키고, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있지 않은 경우, 그 반도체기판의 표면을 노출시킨다. 그 후 기판을 자체공지의 방법(드라이에칭법 등)에 의해 기판을 가공하는 공정을 거쳐, 반도체장치를 제조할 수 있다.

[0113]

실시예

[0114]

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

[0115]

본 명세서의 하기 합성예 1~합성예 8, 비교합성예 1~2에 나타내는 폴리머의 중량평균분자량은, 겔페미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 약칭한다)에 의한 측정결과이다. 측정에는 토소(주)제 GPC장치를 이용하고, 측정 조건 등은 다음과 같다.

[0116]

GPC칼럼: Shodex KF803L, Shodex KF802, Shodex KF801 [등록상표] (쇼와덴코(주))

[0117]

칼럼온도: 40°C

[0118]

용매: 테트라하이드로푸란(THF)

[0119]

유량: 1.0ml/분

[0120]

표준시료: 폴리스티렌(토소(주)제)

[0121]

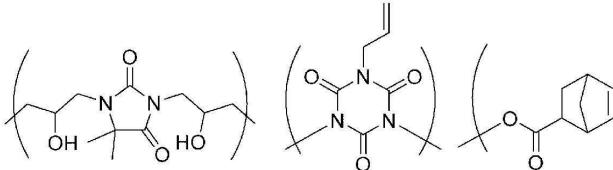
<합성 예 1>

[0122]

폴리머1로서 N,N-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(시코쿠화성공업주식회사제) 7.88g, 모노알릴이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 5.03g, 5-노보넨-2-카르본산(도쿄화성제) 1.45g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.65g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 66.60g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 3000, 분산도는 2.8이었다. 폴리머1 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0123]

[화학식 13]



[0124]

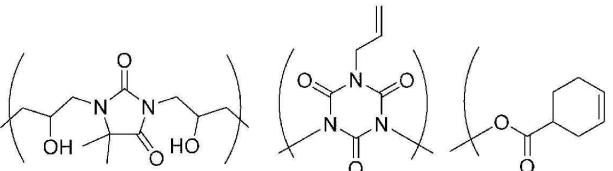
<합성 예 2>

[0126]

폴리머2로서 N,N-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(시코쿠화성공업주식회사제) 7.88g, 모노알릴이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 5.07g, 3-시클로헥센-1-카르본산(도쿄화성공업(주)제) 1.34g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.66g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 66.60g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 2500, 분산도는 2.2였다. 폴리머2 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0127]

[화학식 14]



[0128]

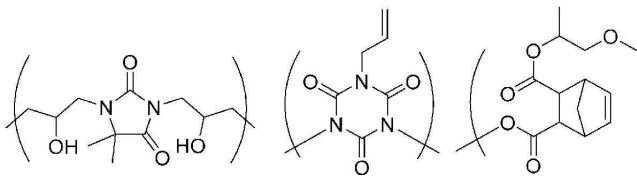
<합성 예 3>

[0130]

폴리머3으로서 N,N-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(시코쿠화성공업주식회사제) 7.95g, 모노알릴이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 5.07g, 5-노보넨-2,3-디카르본산무수물(도쿄화성공업(주)제) 1.74g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.66g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 66.60g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 2500, 분산도는 2.2였다. 폴리머3 중에 존재하는 구조

를 하기 식에 나타낸다.

[화학식 15]

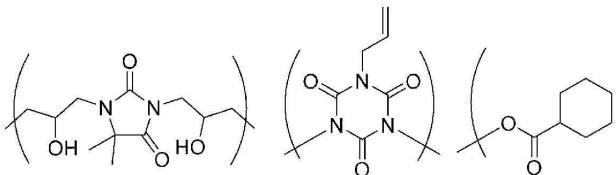


[0132]

〈합성예 4〉

폴리머4로서 N,N-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(시코쿠화성공업주식회사제) 7.88g, 모노알릴이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 5.07g, 시클로헥산-1-카르본산(도쿄화성공업(주)제) 1.73g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.63g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 66.60g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 2500, 분산도는 2.2였다. 폴리머4 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0135]

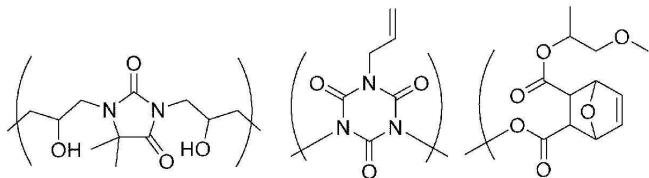


[0136]

<합성예 5>

폴리머5로서 N,N-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(시코쿠화성공업주식회사제) 7.73g, 모노알릴이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 4.94g, 7-옥사비시클로[2.2.1]헵타-5-엔-2,3-디카르본산무수물(도쿄화성공업(주)제) 1.71g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.64g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 66.60g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 2500, 분산도는 2.0이었다. 폴리머5중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0139]



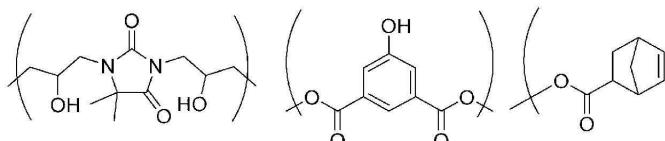
[0140]

<합성예 6>

폴리머 6으로서 N,N-디글리시딜-5,5-디메틸히단토인(시코쿠화성공업주식회사제) 7.20g, 5-하이드록시이소프탈산(도쿄화성공업(주)제) 4.95g, 5-노보넨-2-카르본산(도쿄화성제) 1.33g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.54g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 39.19g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌 환산으로 중량평균분자량 2500, 분산도는 2.2였다. 폴리머 6 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0143]

[화학식 18]



[0144]

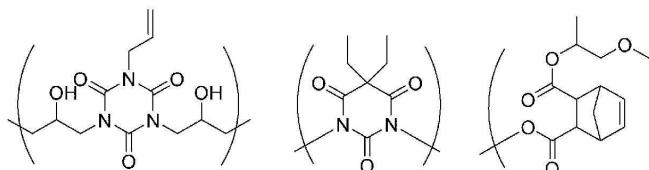
<합성 예 7>

[0146]

폴리머7로서 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 25.00g, 디에틸바르비투르산(도쿄화성공업(주)제) 14.72g, 5-노보넨-2,3-디카르본산무수물(도쿄화성공업(주)제) 2.91g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 1.64g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 89.73g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 3000, 분산도는 2.3이었다. 폴리머7 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0147]

[화학식 19]



[0148]

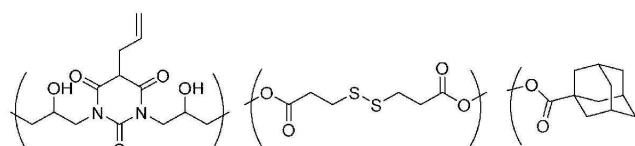
<합성 예 8>

[0150]

폴리머8로서 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 25.00g, 디티오디프로판산(ジチオジプロパン酸)(도쿄화성공업(주)제) 15.86g, 아다만탄카르본산(도쿄화성공업(주)제) 4.80g 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 1.13g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 57.12g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 5000, 분산도는 2.3이었다. 폴리머8 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0151]

[화학식 20]



[0152]

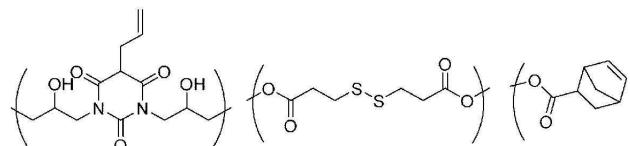
<합성 예 9>

[0154]

폴리머9로서 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 25.00g, 디티오디프로판산(도쿄화성공업(주)제) 15.86g, 5-노보넨-2-카르본산(도쿄화성공업(주)제) 3.68g 및 테트라부틸포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 1.13g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 57.12g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 5000, 분산도는 2.5였다. 폴리머9 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0155]

[화학식 21]



[0156]

[0157]

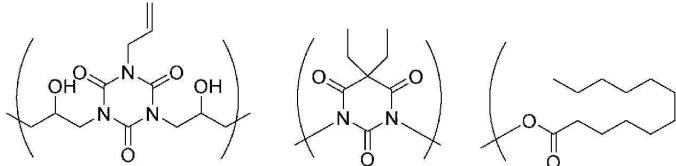
<비>교합성 예 1>

[0158]

폴리머10으로서 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 21.90g, 디에틸바르비투르산(도쿄화성공업(주)제) 12.17g, 라우르산(도쿄화성공업(주)제) 4.67g 및 에틸트리페닐포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 0.56g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 89.73g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 3000, 분산도는 2.2였다. 폴리머10 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0159]

[화학식 22]



[0160]

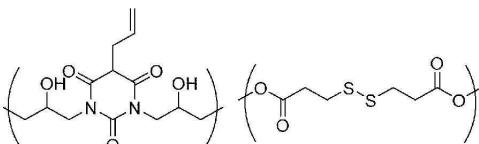
<비>교합성 예 2>

[0162]

폴리머11로서, 모노알릴디글리시딜이소시아누르산(시코쿠화성공업주식회사제) 25.00g, 디티오디프로판산(도쿄화성공업(주)제) 15.86g, 테트라부틸포스포늄브로마이드(도쿄화성공업(주)제) 1.13g을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 57.12g에 첨가하여 용해하였다. 반응용기를 질소치환 후, 110°C에서 24시간 반응시켜, 폴리머용액을 얻었다. GPC분석을 행한 결과, 얻어진 폴리머는 표준폴리스티렌환산으로 중량평균분자량 5000, 분산도는 4.3이었다. 폴리머11 중에 존재하는 구조를 하기 식에 나타낸다.

[0163]

[화학식 23]



[0164]

(레지스트 하층막의 조제)

[0166]

(실시예 1)

[0167]

상기 합성예 1~9, 비교합성예 1~2, 폴리머, 가교제, 경화촉매, 용매를 표 1에 나타내는 비율로 혼합하고, 0.1 μm의 불소수지제의 필터로 여과함으로써, 레지스트 하층막형성용 조성물의 용액을 각각 조제하였다.

[0168]

표 1 중에서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(일본사이텍인더스트리즈(주)제)을 PL-LI, 피리디늄-p-톨루엔설�onium을 PyPTS, 피리디늄-p-하이드록시벤젠설�onium을 PyPSA, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트는 PGMEA, 프로필렌글리콜모노메틸에테르는 PGME라고 약칭하였다. 각 첨가량은 질량부로 나타냈다.

[0169]

[표 1]

표 1

	폴리머	가교제	경화촉매	용제	
실시예 1 (질량부)	합성예 1 0.15	PL-LI 0.04	PyPTS 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 2 (질량부)	합성예 1 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 3 (질량부)	합성예 2 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 4 (질량부)	합성예 3 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 5 (질량부)	합성예 4 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 6 (질량부)	합성예 5 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 7 (질량부)	합성예 6 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 8 (질량부)	합성예 7 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 9 (질량부)	합성예 8 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 10 (질량부)	합성예 9 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
실시예 11 (질량부)	합성예 1 0.15	TMOM=BP 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10

[0170]

[0171] [표 2]

표 2

	폴리머	가교제	경화촉매	용제	
비교예 1 (질량부)	비교합성예 1 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 10
비교예 2 (질량부)	비교합성예 2 0.15	PL-LI 0.04	PyPSA 0.01	PGMEA	PGME 30

[0172]

[0173] (포토레지스트용제에의 용출시험)

[0174]

실시예 1~11, 비교예 1 및 비교예 2의 레지스트 하층막형성 조성물을, 스피너를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 도포하였다. 그 실리콘웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 205°C에서 60초간 베이크하여, 막두께 5nm의 막을 얻었다. 이를 레지스트 하층막을 포토레지스트에 사용하는 용제인 프로필렌글리콜모노메틸에테르/프로필렌글리콜모노메틸에테르=70/30의 혼합용액에 침지하여, 막두께변화가 1Å 이하인 경우에 양(良), 1Å 이상인 경우에 불량으로 하여, 그 결과를 표 3에 나타낸다. 비교예 1만 불량을 나타냈다.

[0175]

(수집촉각의 측정)

[0176]

실시예 1~11, 비교예 1 및 비교예 2의 레지스트 하층막형성 조성물을, 스피너를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 도포하였다. 그 실리콘웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 205°C에서 60초간 베이크하여, 막두께 5nm의 막을 얻었다. 이를 레지스트 하층막을, 전자동집촉각계 DM-701(쿄와계면과학(주)사제)을 이용하여 액적법에 의해 물의 접촉각

을 측정하였다.

[0177]

[표 3]

표 3

	수접촉각	용출시험
실시예 1	4 8°	양
실시예 2	4 7°	양
실시예 3	4 5°	양
실시예 4	4 6°	양
실시예 5	5 6°	양
실시예 6	4 6°	양
실시예 7	4 0°	양
실시예 8	5 8°	양
실시예 9	6 1°	양
실시예 10	5 2°	양
실시예 11	5 0°	양
비교예 1	7 3°	불량
비교예 2	5 3°	양

[0178]

(레지스트패터닝평가)

[0179]

[KrF노광에 의한 레지스트패턴의 형성]

[0180]

DUV-30J(닛산화학(주)제)를 반사방지막으로서 스피너를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 도포하였다. 그 실리콘웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 205°C에서 60초간 베이크하여, 막두께 18nm의 막을 얻었다. 그 막 상에 실시예 1~6, 실시예 8 및 비교예 1~비교예 2의 레지스트 하층막형성 조성물을, 스피너를 이용하여 실리콘웨이퍼 상에 각각 도포하였다. 그 실리콘웨이퍼를, 핫플레이트 상에서 205°C에서 60초간 베이크하여, 막두께 5nm의 레지스트 하층막을 얻었다. 그 레지스트 하층막 상에, KrF액시머레이저용 포지티브형 레지스트용액으로서 SEPR-430(신에쓰화학주식회사제)을 스판코트하고, 100°C에서 60초간 가열하여, KrF레지스트막을 형성하였다. 그 레지스트막에 대하여, KrF액시머레이저용 노광장치((주)니콘제, NSR S205C)를 이용하여, 소정의 조건으로 노광하였다. 노광 후, 110°C에서 60초간 노광 후 가열을 행한 후, 포토레지스트용 현상액으로서 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드수용액(도쿄오카공업(주)제, 상품명 NMD-3)을 이용하여 60초간 패들현상을 행하였다. 얻어진 포토레지스트패턴에 대하여, 큰 패턴벗겨짐이 발생하지 않은 것을 양호로서 평가하였다.

[0181]

[표 4]

표 4

실시예 1	양호(언더컷)
실시예 2	양호(스트레이트)
실시예 3	양호(스트레이트)
실시예 4	양호(스트레이트)
실시예 5	양호(스트레이트)
실시예 6	양호(스트레이트)
실시예 8	양호(스트레이트)
비교예 2	불량(패턴무너짐)

[0182]

[EUV노광시험]

[0183]

실리콘웨이퍼 상에, 본 발명의 실시예 9, 실시예 10 및 비교예 2의 레지스트 하층막형성 조성물을

스핀코트하고, 215°C에서 1분간 가열함으로써, 레지스트 하층막(막두께 5nm)을 형성하였다. 그 레지스트 하층막 상에, EUV용 레지스트용액(메타크릴레이트 수지계 레지스트)을 스핀코트하여 가열을 행하고, EUV노광장치(ASML사제, NXE3300)를 이용하여, NA=0.33 Dipole의 조건으로 노광하였다. 노광 후, 노광 후 가열(PEB, 100°C 60초)을 행하고, 쿨링플레이트 상에서 실온까지 냉각하고, 알칼리현상 및 린스처리를 행하여, 실리콘웨이퍼 상에 레지스트패턴을 형성하였다. 평가는, 16nm의 라인앤판드페이스(L/S)의 형성가부로 행하였다. 실시예 9, 실시예 10 및 비교예 2의 모든 경우에서 16nmL/S 패턴형성을 확인하였다. 또한 16nm 라인/32nm 피치(라인앤판드페이스(L/S=1/1)를 형성한 노광량을 최적노광량으로 하고, 그 때의 노광량(EOP)을 나타낸다. 나아가 그 때의 선폭의 거칠기(線幅の粗さ)(LWR)를 표 5에 나타낸다. 실시예 9, 실시예 10은 비교예 2과 비교하여 LWR의 향상이 보였다.

[0186]

[표 5]

표 5

	EOP	LWR
실시예 9	4.9. 3mJ/cm ²	3. 89 nm
실시예 10	4.9. 3mJ/cm ²	3. 91 nm
비교예 2	4.9. 3mJ/cm ²	4. 14 nm

[0187]

[0188] [EUV노광시험]

실리콘웨이퍼 상에, 본 발명의 실시예 1의 레지스트 하층막형성 조성물을 스핀코트하고, 215°C에서 1분간 가열함으로써, 레지스트 하층막(막두께 5nm)을 형성하였다. 추가로 그 위에, EUV용 레지스트용액(메타크릴레이트 수지계 레지스트)을 스핀코트하고, 130°C에서 1분간 가열함으로써, EUV레지스트막을 형성하고, ASML제 EUV노광장치(NXE3300B)를 이용하여, NA=0.33, Dipole의 조건으로 노광하였다. 노광 후, 노광 후 가열(PEB, 110°C 1분간)을 행하고, 쿨링플레이트 상에서 실온까지 냉각하고, 유기용제현상액(아세트산부틸)을 이용하여 60초 현상하고, 린스처리를 하여, 레지스트패턴을 형성하였다.

[0189]

동일한 수순으로, 실시예 3, 6 내지 8, 비교예 2에서 얻어진 각 조성물을 이용하여 레지스트패턴을 형성하였다.

[0190]

평가는, 44nm 피치, 22nm의 라인앤판드페이스의 형성가부를, 패턴단면관찰에 의한 패턴형상을 확인함으로써 평가하였다.

[0191]

패턴형상의 관찰에 있어서, 푸팅으로부터 언더컷의 사이의 형상이며, 또한 스페이스부에 현저한 잔사가 없다는 상태를 「양호」, 레지스트패턴이 무너져 도괴하고 있다는 바람직하지 않은 상태를 「무너짐」, 레지스트패턴의 상부 혹은 하부끼리가 접촉되어 있다는 바람직하지 않은 상태를 「브릿지」라고 평가하였다. 얻어진 결과를 표 6에 나타낸다.

[0192]

[표 6]

표 6

패턴형상

실시예 3	양호
실시예 6	양호
실시예 7	양호
실시예 8	양호
비교예 2	무너짐

[0193]

산업상 이용가능성

[0194]

본 발명에 따른 레지스트 하층막형성 조성물은, 원하는 레지스트패턴을 형성할 수 있는 레지스트 하층막을 형성

하기 위한 조성물, 및 이 레지스트 하층막형성 조성물을 이용한 레지스트패턴부착기판의 제조방법, 반도체장치의 제조방법을 제공할 수 있다.