



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0091099  
(43) 공개일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/075 (2006.01)  
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)  
G03F 7/42 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/11 (2013.01)  
G03F 7/0755 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7017733  
(22) 출원일자(국제) 2022년10월27일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년05월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/040061  
(87) 국제공개번호 WO 2023/074777  
국제공개일자 2023년05월04일

(30) 우선권주장  
JP-P-2021-176582 2021년10월28일 일본(JP)

(71) 출원인  
닛산 가가쿠 가부시카가이사  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2초메 5반 1코

(72) 발명자  
시가키 슈헤이  
일본국 도야마켄 도야마시 후추마치 사사쿠라 635  
닛산 가가쿠 가부시카가이사 재료과학연구소 내

사이조 다이키  
일본국 도야마켄 도야마시 후추마치 사사쿠라 635  
닛산 가가쿠 가부시카가이사 재료과학연구소 내

시바야마 와타루  
일본국 도야마켄 도야마시 후추마치 사사쿠라 635  
닛산 가가쿠 가부시카가이사 재료과학연구소 내

(74) 대리인  
특허법인태평양

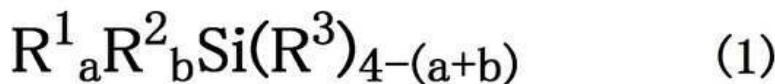
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **첨가제 함유 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성 조성물**

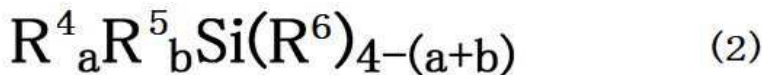
(57) 요약

반도체 기판 등의 가공 공정에 있어서, 종래의 드라이 에칭에 의한 방법뿐만 아니라, 물은 불산, 버퍼드 불산 및 알칼리성 약액 등의 약액을 이용한 웨트 에칭에 의한 방법으로 박리 가능하고, 특히 알칼리성 약액(염기성 약액)에 뛰어난 가용성을 나타내는 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공하는 것, 또한, 보존 안정성이 뛰어나고, 드라이 에칭 공정에 있어서의 잔사가 적은 레지스트 하층막을 형성하기 위한 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공한다.

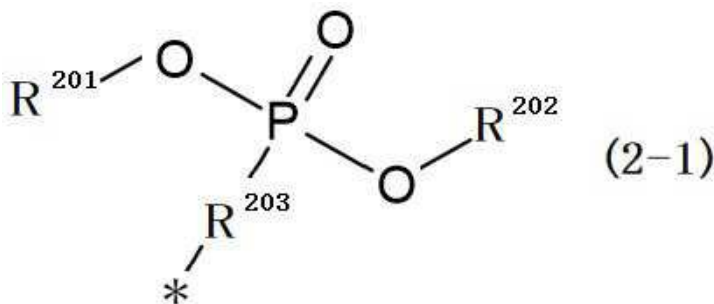
하기 식(1)로 나타내는 가수분해성 실란 또는 하기 식(2)로 나타내는 가수분해성 실란을 포함하는 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물로서, 염기성 약액에 가용성인 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.



(식(1) 중, R<sup>1</sup>는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 숙신산 무수물 골격을 포함하는 유기기를 나타낸다.)



(식(2) 중, R<sup>4</sup>는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 하기 식(2-1)로 나타내는 1가의 기를 나타낸다.)



(52) CPC특허분류

*G03F 7/20* (2013.01)

*G03F 7/26* (2013.01)

*G03F 7/42* (2013.01)

*H01L 21/027* (2013.01)

---

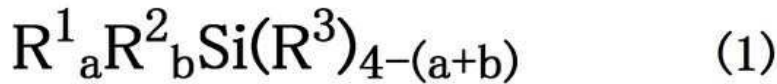
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1)로 나타내는 가수분해성 실란 및 하기 식(2)로 나타내는 가수분해성 실란의 적어도 어느 하나를 포함하는 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물로서, 염기성 약액에 가용성인 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[화 1]



(식(1) 중,

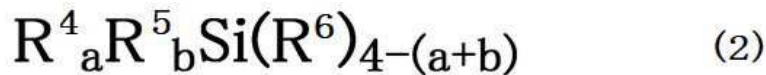
$R^1$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 숙신산 무수물 골격을 포함하는 유기기를 나타내고,

$R^2$ 는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 서로 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 혹은 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬기를 나타내거나, 또는 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캡토기, 아미노기, 아미드기, 알콕시기, 설포닐기, 혹은 시아노기를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

$R^3$ 은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기 또는 할로젠 원자를 나타내고,

a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.)

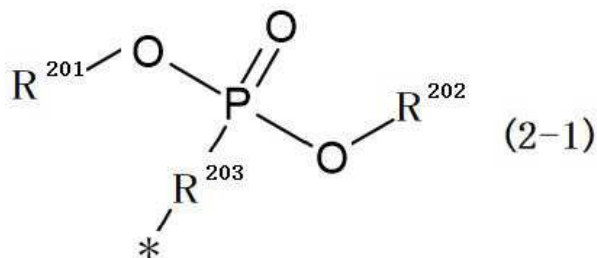
[화 2]



(식(2) 중,

$R^4$ 는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 하기 식(2-1)로 나타내는 1가의 기를 나타내고,

[화 3]



(식(2-1) 중,

$R^{201}$ - $R^{202}$ 는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 알킬기를 포함하는 유기기를 나타내고,  $R^{203}$ 은, 치환되어 있어도 되는 알킬렌기를 나타내고, \*는 규소 원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.)

$R^5$ 는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 서로 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 혹은 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬기를 나타내거나, 또는 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크

릴로일기, 머캅토기, 아미노기, 아미드기, 알콕시기, 설폰닐기, 혹은 시아노기를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

R<sup>6</sup>은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기 또는 할로겐 원자를 나타내고,

a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.)

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

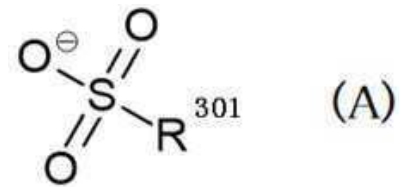
실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물이, 양이온 AX<sup>+</sup> 및 음이온 AZ<sup>-</sup>를 포함하는 화학 구조를 갖고, 상기 음이온의 분자량이 65 이상인 화합물 A를 추가로 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 3**

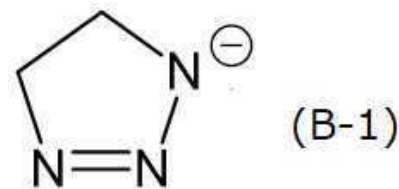
청구항 2에 있어서,

상기 음이온 AZ<sup>-</sup>가, 하기 (A)~(E)로 나타내는 음이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온인, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

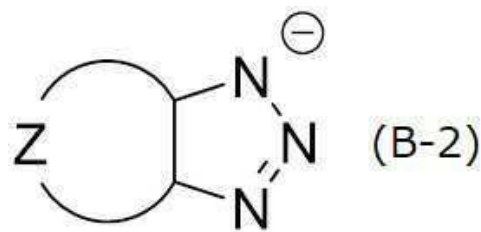
[화 4]



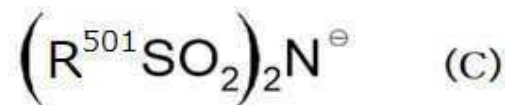
[화 5]



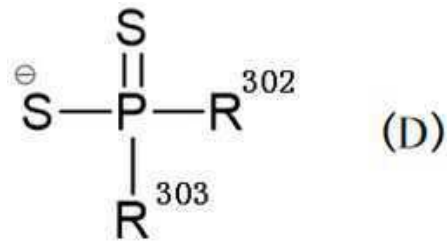
[화 6]



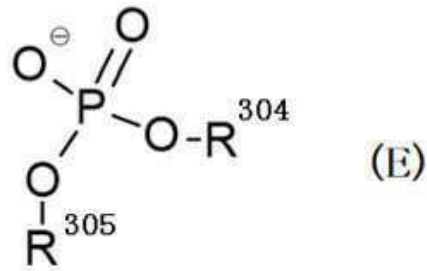
[화 7]



[화 8]



[화 9]



(식(A)~(E) 중,

$\text{R}^{301}$ 은, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아랄킬기, 혹은 에스테르 결합(-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-)를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

Z는, 방향족환, 환상 알칸, 또는 비방향족환의 환상 알켄을 나타내고,

$\text{R}^{501}$ 은, 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 나타내고,

$\text{R}^{302}$ 와  $\text{R}^{303}$ 은, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타내고,

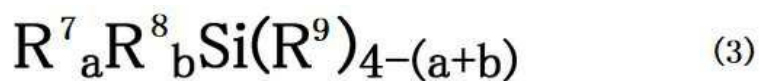
$\text{R}^{304}$ 와  $\text{R}^{305}$ 는, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타낸다.)

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 가수분해성 실란 혼합물이, 하기 식(3)으로 나타내는 가수분해성 실란을 추가로 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[화 10]



(식(3) 중,

$\text{R}^7$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 알케닐기를 포함하는 유기기를 나타내고,

$\text{R}^8$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 서로 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 혹은 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬기를 나타내거나, 또는 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캅토기, 아미노기, 아미드기, 알콕시기, 설폰닐기, 혹은 시아노기를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

$\text{R}^9$ 는, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기 또는 할로젠 원자를 나타내고,

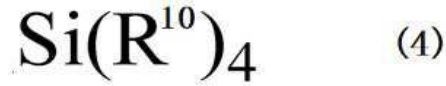
a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.)

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

상기 가수분해성 실란 혼합물이, 하기 식(4)로 나타내는 가수분해성 실란을 추가로 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[화 11]



(식(4) 중,

$\text{R}^{10}$ 은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다.)

**청구항 6**

알칼리성 약액에 가용성인 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물로서,

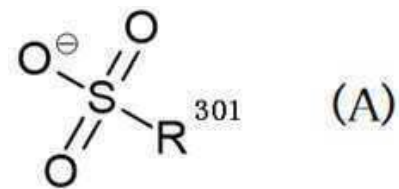
실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물이, 양이온  $\text{AX}^+$  및 음이온  $\text{AZ}^-$ 를 포함하는 화학 구조를 갖고, 상기 음이온의 분자량이 65 이상인 화합물 A를 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**청구항 7**

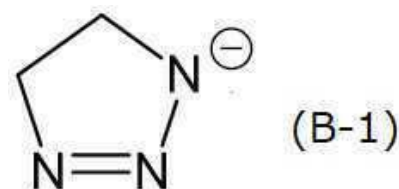
청구항 6에 있어서,

상기 음이온  $\text{AZ}^-$ 가, 하기 (A)~(E)로 나타내는 음이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온인, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

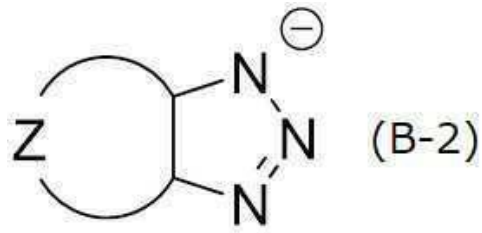
[화 12]



[화 13]



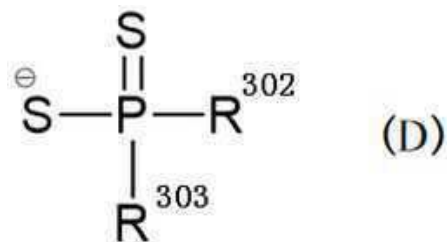
[화 14]



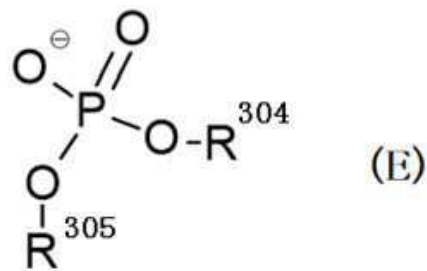
[화 15]



[화 16]



[화 17]



(식(A)-(E) 중,

$R^{301}$ 은, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아랄킬기, 혹은 에스테르 결합(-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-)를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

Z는, 방향족환, 환상 알칸, 또는 비방향족환의 환상 알켄을 나타내고,

$R^{501}$ 은, 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 나타내고,

$R^{302}$ 와  $R^{303}$ 은, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타내고,

$R^{304}$ 와  $R^{305}$ 는, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타낸다.)

#### 청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여 형성된 실리콘 함유 레지스트 하층막.

#### 청구항 9

반도체 기판 상에 유기 하층막을 형성하는 공정,

상기 유기 하층막 상에, 청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포하고, 소성하여, 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

상기 실리콘 함유 레지스트 하층막 상에, 레지스트막 형성용 조성물을 도포하여, 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트막을 노광, 현상하여, 레지스트 패턴을 얻는 공정,

레지스트 패턴을 마스크로 이용하여, 상기 실리콘 함유 레지스트 하층막을 에칭하는 공정,

패턴화된 상기 실리콘 함유 레지스트 하층막을 마스크로서 이용하여, 상기 유기 하층막을 에칭하는 공정을 포함하는,

패턴 형성 방법.

### 청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 유기 하층막을 에칭하는 공정의 후에, 약액을 이용한 습식법에 의해 실리콘 함유 레지스트 하층막을 제거하는 공정을 추가로 포함하는,

패턴 형성 방법.

### 청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 약액이, 염기성 약액인, 패턴 형성 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 관하고, 미세 패터닝에 있어서, 저(低)-러프니스의 패턴을 형성할 수 있고, 반도체 기판이나 패터닝 공정에서 필요한 도포형 유기 하층막이나 탄소를 주성분으로 하는 CVD막에 대해서 데미지를 주지 않는 박리액으로 용이하게 박리 가능하고, 특히 알칼리성 약액(藥液)(염기성 약액)에 가용성을 나타내고, 또한 드라이 에칭 후도 박리성을 유지할 수 있는 실리콘 함유막을 형성할 수 있는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공한다.

### 배경 기술

[0002] 종래부터 반도체 장치의 제조에 있어서, 포토레지스트를 사용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 수행되고 있다. 상기 미세 가공은 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판 위에 포토레지스트의 박막을 형성하고, 그 위에 반도체 디바이스의 패턴이 그려진 마스크 패턴을 통하여 자외선 등의 활성 광선을 조사하여 현상하고, 얻어진 포토레지스트 패턴을 보호막으로서 기판을 에칭 처리함으로써, 기판 표면에, 상기 패턴에 대응하는 미세 요철(凹凸)을 형성하는 가공법이다.

[0003] 근래, 반도체 디바이스의 고집적도화가 진행되어, 사용되는 활성 광선도 KrF 엑시머 레이저(248 nm)로부터 ArF 엑시머 레이저(193 nm)로 단파장화되는 경향이 있다. 활성 광선의 단파장화에 수반하여, 활성 광선의 반도체 기판으로부터의 반사의 영향이 큰 문제가 되어 있는 가운데, 포토레지스트와 피가공 기판의 사이에 반사 방지막(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)으로 불리는 레지스트 하층막을 설치하는 방법이 널리 적용되게 되었다.

[0004] 상기의 반도체 기판과 포토레지스트 사이의 하층막으로서, 실리콘이나 티타늄 등의 금속 원소를 포함하는 하드 마스크로서 알려진 막을 사용하는 것이 수행되고 있다. 이 경우, 레지스트와 하드 마스크로는 그의 구성 성분에 큰 차이가 있기 때문에, 그들의 드라이 에칭에 의해 제거되는 속도는 드라이 에칭에 사용되는 가스 종류에 크게 의존한다. 그리고, 가스 종류를 적절히 선택함으로써, 포토레지스트의 막 두께의 큰 감소를 수반하지 않고, 하드 마스크를 드라이 에칭에 의해 제거하는 것이 가능하게 된다. 이와 같이, 최근의 반도체 장치의 제조에 있어서는, 반사 방지 효과를 비롯하여, 다양한 효과를 달성하기 위해, 반도체 기판과 포토레지스트의 사이에 레지스트 하층막이 배치되도록 되어 있다.

[0005] 지금까지도 레지스트 하층막용 조성물의 검토가 수행되어 오고 있지만, 그의 요구되는 특성의 다양성 등으로 인해, 레지스트 하층막용의 새로운 재료 개발이 요망되고 있다. 예를 들어 웨트 에칭 가능한 막 형성을 과제로 한, 특성의 규산을 골격으로 하는 구조를 포함하는 도포형 BPSG(붕소인 글래스) 막 형성용 조성물(특허문헌 1)이나, 리소그래피 후의 마스크 잔사의 약액(藥液) 제거를 과제로 한, 카보닐 구조를 함유하는 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물(특허문헌 2)이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특개 2016-74774호 공보  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개 제2018/181989호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 최첨단의 반도체 디바이스에 있어서, 임플란트 레이어의 미세화에 의해, 다층 프로세스가 다용되는 중, 통상, 다층 프로세스에서는 하층에의 전사가 상술의 드라이 에칭에 의해 수행되고, 최종적으로 기판의 가공이나, 기판 가공 후의 마스크의 잔사, 예를 들면, 레지스트막이나 레지스트 하층막을 포함하는 하층막의 제거도 드라이 에칭이나 회화 처리로 수행되는 경우가 있다. 그러나, 드라이 에칭이나 회화 처리는 기판에의ダメージ가 적지 않아, 그의 개선이 요구되어 있다.

[0008] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 반도체 기판 등의 가공 공정에 있어서, 종래의 드라이 에칭에 의한 방법뿐만 아니라, 묽은(希) 불산, 버퍼드 불산, 알칼리성 약액(염기성 약액) 등의 약액을 이용한 웨트 에칭에 의한 방법으로도 박리 가능하고, 특히 알칼리성 약액(염기성 약액)에 뛰어난 가용성을 나타내는 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공하는 것, 또한, 보존 안정성이 뛰어나고, 드라이 에칭 공정에 있어서의 잔사가 적은 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

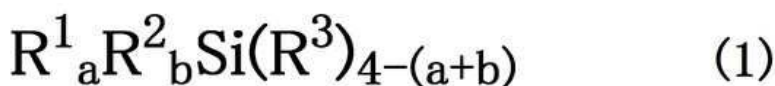
**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 열심히 검토를 수행한 결과, 숙신산 무수물 골격을 가지는 가수분해성 실란 또는 포스포산 유래의 기를 가지는 가수분해성 실란으로부터 얻어지는 특성의 가수분해 축합물(폴리실록산)을 포함하는 조성물로부터 얻어지는 막이, 알칼리성 용액(염기성 약액)에 뛰어난 가용성을 나타내는 것, 또한, 양이온 AX<sup>+</sup> 및 음이온 AZ<sup>-</sup>를 포함하는 화학 구조를 가지는 특성의 첨가제(화합물 A)를 포함하는, 가수분해성 실란으로부터 얻어지는 가수분해 축합물(폴리실록산)을 포함하는 조성물로부터 얻어지는 막이, 알칼리성 용액(염기성 약액)에 뛰어난 가용성을 나타내는 것을 알아내어, 본 발명을 완성했다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하의 태양을 포함하는 것이다.

[0011] [1] 하기 식(1)로 나타내는 가수분해성 실란 및 하기 식(2)로 나타내는 가수분해성 실란의 적어도 어느 하나를 포함하는 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물로서, 염기성 약액에 가용성인 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**화학식 1**



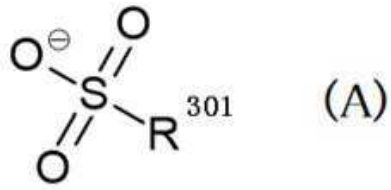
[0012]

[0013] (식(1) 중,

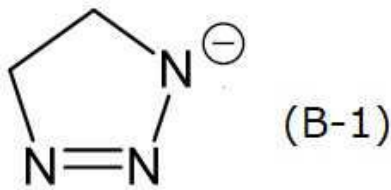


이온인, [2]에 기재된 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

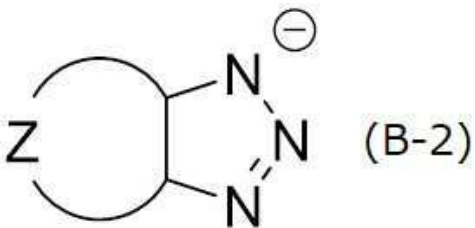
화학식 4



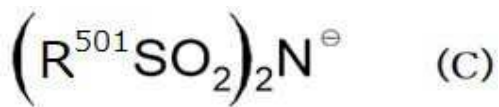
화학식 5



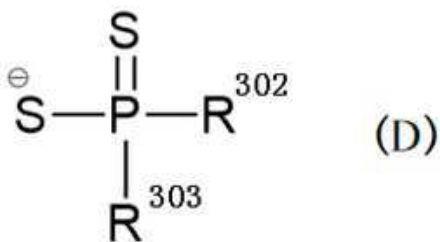
화학식 6



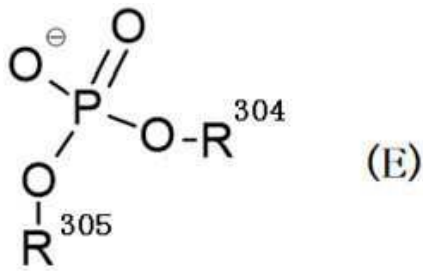
화학식 7



화학식 8



화학식 9



[0034]

[0035] (식(A)~(E) 중,

[0036]  $\text{R}^{301}$ 은, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아랄킬기, 혹은 에스테르 결합(-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-)를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

[0037] Z는, 방향족환, 환상 알칸, 또는 비방향족환의 환상 알켄을 나타내고,

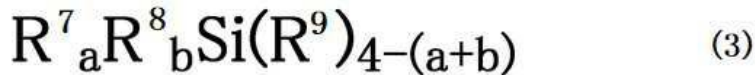
[0038]  $\text{R}^{501}$ 은, 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 나타내고,

[0039]  $\text{R}^{302}$ 와  $\text{R}^{303}$ 은, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타내고,

[0040]  $\text{R}^{304}$ 와  $\text{R}^{305}$ 는, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타낸다.)

[0041] [4] 상기 가수분해성 실란 혼합물이, 하기 식(3)으로 나타내는 가수분해성 실란을 추가로 포함하는, [1]~[3]의 어느 하나에 기재된 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

화학식 10



[0042]

[0043] (식(3) 중,

[0044]  $\text{R}^7$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 알케닐기를 포함하는 유기기를 나타내고,

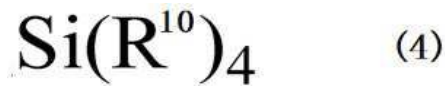
[0045]  $\text{R}^8$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 서로 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 혹은 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬기를 나타내거나, 또는 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캡토기, 아미노기, 아미드기, 알콕시기, 설포닐기, 혹은 시아노기를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

[0046]  $\text{R}^9$ 는, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기 또는 할로젠 원자를 나타내고,

[0047] a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.)

[0048] [5] 상기 가수분해성 실란 혼합물이, 하기 식(4)로 나타내는 가수분해성 실란을 추가로 포함하는, [4]에 기재된 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

화학식 11



[0049]

[0050]

(식(4) 중,

[0051]

$\text{R}^{10}$ 은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0052]

[6] 염기성 약액에 가용성인 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하기 위한 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물로서,

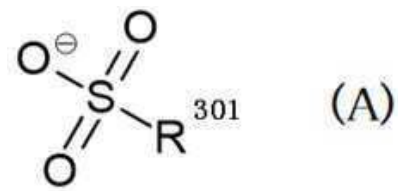
[0053]

실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물이, 양이온  $\text{AX}^+$  및 음이온  $\text{AZ}^-$ 를 포함하는 화학 구조를 갖고, 상기 음이온의 분자량이 65 이상인 화합물 A를 포함하는, 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

[0054]

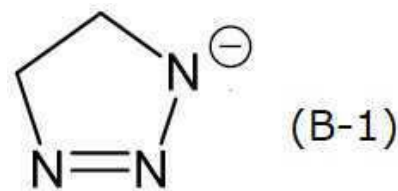
[7] 상기 음이온  $\text{AZ}^-$ 가, 하기 (A)~(E)로 나타내는 음이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온인, [6]에 기재된 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물.

화학식 12



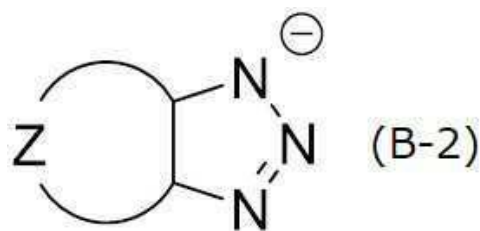
[0055]

화학식 13



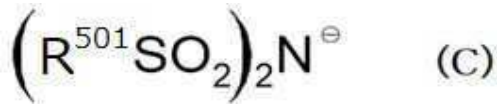
[0056]

화학식 14



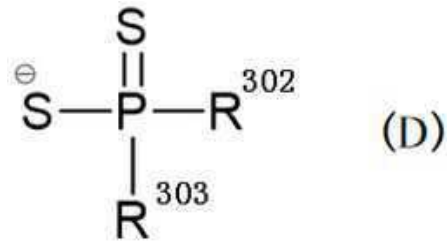
[0057]

화학식 15



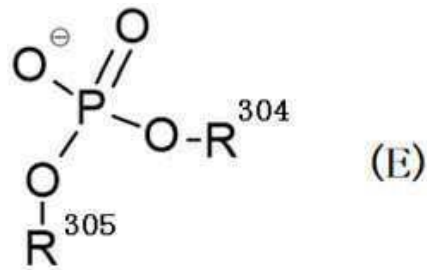
[0058]

화학식 16



[0059]

화학식 17



[0060]

[0061] (식(A)-(E) 중,

[0062]  $R^{301}$ 은, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 할로겐화 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아랄킬기, 혹은 에스테르 결합(-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-)를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

[0063] Z는, 방향족환, 환상 알칸, 또는 비방향족환의 환상 알켄을 나타내고,

[0064]  $R^{501}$ 은, 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 나타내고,

[0065]  $R^{302}$ 와  $R^{303}$ 은, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타내고,

[0066]  $R^{304}$ 와  $R^{305}$ 는, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타낸다.)

[0067] [8] [1] ~[7]의 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여 형성된 실리콘 함유 레지스트 하층막.

[0068] [9] 반도체 기판 상에 유기 하층막을 형성하는 공정,

[0069] 상기 유기 하층막 상에, [1] ~[7]의 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포하고, 소성하여, 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정,

[0070] 상기 실리콘 함유 레지스트 하층막 상에, 레지스트막 형성용 조성물을 도포하여, 레지스트막을 형성하는 공정,

[0071] 상기 레지스트막을 노광, 현상하여, 레지스트 패턴을 얻는 공정,

- [0072] 레지스트 패턴을 마스크로 이용하여, 상기 실리콘 함유 레지스트 하층막을 에칭 하는 공정,
- [0073] 패턴화된 상기 실리콘 함유 레지스트 하층막을 마스크로서 이용하고, 상기 유기 하층막을 에칭하는 공정을 포함하는,
- [0074] 패턴 형성 방법.
- [0075] [10] 상기 유기 하층막을 에칭하는 공정의 후에, 약액을 이용한 습식법에 의해 실리콘 함유 레지스트 하층막을 제거하는 공정을 추가로 포함하는,
- [0076] [9]에 기재된 패턴 형성 방법.
- [0077] [11] 상기 약액이, 염기성 약액인, [10]에 기재된 패턴 형성 방법.

**발명의 효과**

- [0078] 본 발명에 있어서는, 가수분해성 실란으로서 숙신산 무수물 골격 또는 포스포산 유래의 기를 포함하는 특정 구조의 실란 화합물을 이용하여 얻어지는 가수분해 축합물을, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 일부분으로 하는 것에 의해, 상기 조성물로부터 형성되는 막에 있어서, 실리콘계의 막이어도, 염기성 약액에 대하여 뛰어난 가용성을 나타내어, 습식법에 의한 제거성을 높일 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명에 있어서는, 양이온  $AX^+$  및 음이온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 가지는 특성의 첨가제(화합물 A)를, 실란 화합물을 이용하여 얻어지는 가수분해 축합물을 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물의 일부분으로 하는 것에 의해, 상기 조성물로부터 형성되는 막에 있어서, 실리콘계의 막이어도, 염기성 약액에 대하여 뛰어난 가용성을 나타내어, 습식법에 의한 제거성을 높일 수 있다.
- [0080] 그 때문에, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하여, 포토레지스트막 등을 이용한 패턴 형성이나 반도체 기판 등의 가공을 수행할 때, 가공 후의 마스크의 잔사의 제거, 예를 들면, 레지스트막이나 레지스트 하층막을 포함하는 하층막의 제거를 수행하는 경우에, 약액에 의한 용이한 제거가 가능해져, 기판 데미지가 적은 반도체 디바이스를 제조하는 것이 가능해진다.
- [0081] 또한 본 발명에 의하면, 상기 가수분해 축합물을 포함하는 조성물로부터 형성되는 막을 드라이 에칭했을 때, 에칭에 의한 잔사 제거성을 높일 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0082] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다. 덧붙여, 이하에 기재하는 구성 요건의 설명은, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 이들 내용으로 한정되는 것은 아니다.
- [0083] [실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물]
- [0084] 본 발명은, 습식법에 의해 박리 가능한, 특히 염기성 약액에 대하여 뛰어난 가용성을 나타내는 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하는 조성물을 대상으로 한다.
- [0085] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함한다.
- [0086] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 특정 구조의 가수분해성 실란을 포함하는 가수분해성 실란 혼합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 생성물(가수분해 축합물)을 포함하는 것을 하나의 특징으로 한다. 이하, (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 란에서 자세하게 설명한다.
- [0087] 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물과 양이온  $AX^+$  및 음이온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 가지는 특성의 첨가제(화합물 A)를 포함하는 것을 하나의 특징으로 한다. 이하, (제2의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 란에서 자세하게 설명한다.
- [0088] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물과 특성의 첨가제(화합물 A) 외에, 용매나 추가로 후술하는 기타 성분을 포함할 수 있다.
- [0089] 본 발명에 있어서, 가수분해 축합물에는, 축합이 완전하게 완료한 축합물인 폴리오르가노실록산 폴리머뿐만 아니라, 축합이 완전하게 완료하지 않는 부분 가수분해 축합물인 폴리오르가노실록산 폴리머도 포함된다. 이러한 부분 가수분해 축합물도, 축합이 완전하게 완료한 축합물과 같이, 가수분해성 실란 화합물의 가수분해 및 축합

에 의해서 얻어진 폴리머이지만, 부분적으로 가수분해가 멈추어, 축합하고 있지 않고, 그러므로, Si-OH기가 잔존하고 있는 것이다. 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 가수분해 축합물 외에, 미축합의 가수분해물(완전 가수분해물, 부분 가수분해물)이나, 모노머(가수분해성 실란 화합물)가 잔존하고 있어도 된다.

[0090] 덧붙여, 본 명세서에 있어서, 「가수분해성 실란」을 간단하게 「실란 화합물」이라고도 칭하는 일이 있다.

[0091] (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)

[0092] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 특정 구조의 가수분해성 실란을 포함하는 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함한다.

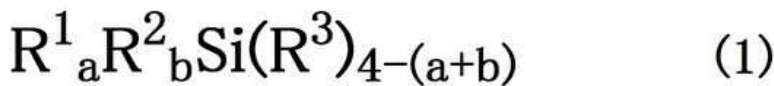
[0093] <가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물>

[0094] 가수분해성 실란 혼합물은, 하기 식(1)로 나타내는 가수분해성 실란 또는 하기 식(2)로 나타내는 가수분해성 실란을 포함하고, 소망에 의해, 하기 식(3)으로 나타내는 가수분해성 실란이나, 하기 식(4)로 나타내는 테트라알콕시 실란의 가수분해성 실란이나, 하기 식(5)로 나타내는 가수분해성 실란이나, 기타 가수분해성 실란을 포함할 수 있다.

[0095] <<식(1)로 나타내는 실란 화합물(가수분해성 실란)>>

[0096] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 사용하는 가수분해 축합물은, 하기 식(1)로 나타내는 실란 화합물을 포함하는 가수분해성 실란 혼합물의, 가수분해 축합의 생성물로 할 수 있다.

**화학식 18**



[0097]

[0098]  $R^1$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 숙신산 무수물 골격을 포함하는 유기기를 나타낸다.

[0099] 상기  $R^1$ 의 유기기로서, 상기의 골격을 포함하는 유기기인 한 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0100] 예를 들면, 숙신산 무수물 골격을 포함하는 유기기는, 상기 골격 자체뿐만 아니라, 알킬기에 있어서의 1 이상의 수소 원자가 숙신산 무수물 골격으로 치환된 유기기를 들 수 있다.

[0101] 상기 숙신산 무수물 골격 등에 의해서 수소 원자가 치환되는 알킬기는 특별히 한정되는 것이 아니고, 직쇄상, 분기쇄상, 환상의 어느 하나이어도 되고, 그의 탄소 원자수는, 통상 40 이하, 예를 들면 30 이하, 보다 예를 들면 20 이하, 또한, 10 이하로 할 수 있다.

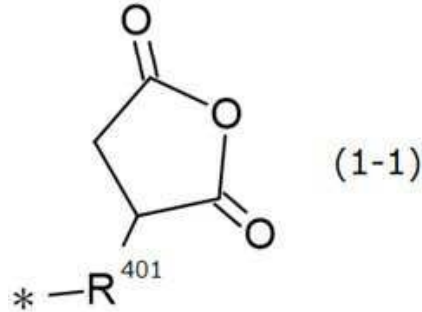
[0102] 상기 직쇄상 또는 분기쇄상 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, n-헥실, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0103] 또한, 상기 환상 알킬기의 구체예로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등의 시클로알킬기, 비시클로

부틸기, 비시클로펜틸기, 비시클로헥실기, 비시클로헵틸기, 비시클로옥틸기, 비시클로노닐기, 비시클로데실기 등의 비시클로알킬기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0104] 상기 R<sup>1</sup>의 유기기로서, 예를 들면, 하기 식(1-1)로 나타내는 1가의 기를 들 수 있다.

**화학식 19**



[0105]

[0106] R<sup>401</sup>은, 예를 들면, 상술한 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상의 알킬기로부터 수소 원자를 하나 제거하여 유도되는 2가의 기인 알킬렌기를 나타낸다. \*는 규소 원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.

[0107] 식(1) 중, R<sup>2</sup>는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 서로 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 혹은 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬기를 나타내거나, 또는 에폭시기, 아크틸로일기, 메타크틸로일기, 머캅토기, 아미노기, 아미드기, 알콕시기, 설포닐기, 혹은 시아노기를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타낸다.

[0108] 식(1)의 R<sup>2</sup>에 있어서의 알킬기로서는, 예를 들면, 직쇄 또는 분지를 가지는 탄소 원자수 1~10의 알킬기를 들 수 있고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 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, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기 및 1-에틸-2-메틸-n-프로필기 등을 들 수 있다.

[0109] 또한 환상 알킬기를 이용할 수도 있고, 예를 들면 탄소 원자수 3~10의 환상 알킬기로서, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.

[0110] 식(1)의 R<sup>2</sup>에 있어서의 할로젠화 알킬기는, 할로젠 원자에 의해 치환된 알킬기를 가리킨다.

[0111] 상기 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 또한 알킬기의 구체 예로서는 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다.

[0112] 할로젠화 알킬기의 탄소 원자수는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다.

[0113] 할로젠화 알킬기의 구체예로서는, 모노플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 브로모디플루오

알코올기, 2-클로로에틸기, 2-브로모에틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸기, 2-클로로-1,1,2-트리플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 3-브로모프로필기, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필기, 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로필기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판-2-일기, 3-브로모-2-메틸프로필기, 4-브로모부틸기, 퍼플루오로펜틸기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

- [0114] 식(1)의 R<sup>2</sup>에 있어서의 알콕시알킬기는, 알콕시기에 의해 치환된 알킬기를 말한다.
- [0115] 알킬기의 구체예로서는, 상술한 것 것과 같은 것을 들 수 있다.
- [0116] 알콕시기의 구체예로서는, 탄소 원자수 1-20의 직쇄, 분기, 환상의 알킬 부분을 가지는 알콕시기를 들 수 있다. 직쇄 또는 분기를 가지는 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로폭시기, 1,2-디메틸-n-프로폭시기, 2,2-디메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-n-프로폭시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로폭시기 및 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기 등을 들 수 있다.
- [0117] 또한 환상의 알콕시기로서는, 예를 들어 시클로프로폭시기, 시클로부톡시기, 1-메틸-시클로프로폭시기, 2-메틸-시클로프로폭시기, 시클로펜틸옥시기, 1-메틸-시클로부톡시기, 2-메틸-시클로부톡시기, 3-메틸-시클로부톡시기, 1,2-디메틸-시클로프로폭시기, 2,3-디메틸-시클로프로폭시기, 1-에틸-시클로프로폭시기, 2-에틸-시클로프로폭시기, 시클로헥실옥시기, 1-메틸-시클로펜틸옥시기, 2-메틸-시클로펜틸옥시기, 3-메틸-시클로펜틸옥시기, 1-에틸-시클로부톡시기, 2-에틸-시클로부톡시기, 3-에틸-시클로부톡시기, 1,2-디메틸-시클로부톡시기, 1,3-디메틸-시클로부톡시기, 2,2-디메틸-시클로부톡시기, 2,3-디메틸-시클로부톡시기, 2,4-디메틸-시클로부톡시기, 3,3-디메틸-시클로부톡시기, 1-n-프로필-시클로프로폭시기, 2-n-프로필-시클로프로폭시기, 1-i-프로필-시클로프로폭시기, 2-i-프로필-시클로프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로폭시기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로폭시기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로폭시기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로폭시기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로폭시기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로폭시기 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로폭시기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0118] 알콕시알킬기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다.
- [0119] 알콕시알킬기의 구체예로서는, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 1-에톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 에톡시메틸기 등의 저급 알킬옥시 저급 알킬기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0120] 상기 알킬기, 할로젠화 알킬기, 혹은 알콕시알킬기에 있어서의 치환기로서는, 예를 들면, 알킬기, 아릴기, 아랄킬기, 할로젠화 알킬기, 할로젠화 아릴기, 할로젠화 아랄킬기, 알콕시알킬기, 아릴옥시기, 알콕시아릴기, 알콕시아랄킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아랄킬옥시기 등을 들 수 있다. 이들 가운데, 알킬기, 할로젠화 알킬기, 알콕시알킬기, 알콕시기의 구체예 및 그들의 적합한 탄소 원자수로서는, 상술의 것 과 같은 것이 들 수 있다.
- [0121] 상기 치환기에 있어서 든 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, o-메틸 페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, o-클로로페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, o-플루오로페닐기, p-머캅도 페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-아미노페닐기, p-시아노페닐기, α-나프틸기, β-나프틸기, o-비페닐일기, m-비페닐일기, p-비페닐일기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기 및 9-페난트릴기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0122] 상기 치환기에 있어서 든 아랄킬기로서는, 예를 들면, 페닐메틸기(벤질기), 2-페닐에틸렌기, 3-페닐-n-프로필기, 4-페닐-n-부틸기, 5-페닐-n-펜틸기, 6-페닐-n-헥실기, 7-페닐-n-헵틸기, 8-페닐-n-옥틸기, 9-페닐-n-노닐기, 10-페닐-n-데실기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0123] 상기 치환기에 있어서 든 할로젠화 아릴기로서는, 할로젠 원자에 의해 치환된 아릴기이며, 이러한 아릴기의 구체예로서는 상술한 것 과 같은 것을 들 수 있다. 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- [0124] 할로젠화 아릴기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.

- [0125] 할로겐화 아릴기의 구체예로서는, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2,3-디플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,5-디플루오로페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 2,3,4-트리플루오로페닐기, 2,3,5-트리플루오로페닐기, 2,3,6-트리플루오로페닐기, 2,4,5-트리플루오로페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기, 3,4,5-트리플루오로페닐기, 2,3,4,5-테트라플루오로페닐기, 2,3,4,6-테트라플루오로페닐기, 2,3,5,6-테트라플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, 2-플루오로-1-나프틸기, 3-플루오로-1-나프틸기, 4-플루오로-1-나프틸기, 6-플루오로-1-나프틸기, 7-플루오로-1-나프틸기, 8-플루오로-1-나프틸기, 4,5-디플루오로-1-나프틸기, 5,7-디플루오로-1-나프틸기, 5,8-디플루오로-1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라플루오로-1-나프틸기, 헵타플루오로-1-나프틸기, 1-플루오로-2-나프틸기, 5-플루오로-2-나프틸기, 6-플루오로-2-나프틸기, 7-플루오로-2-나프틸기, 5,7-디플루오로-2-나프틸기, 헵타플루오로-2-나프틸기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0126] 상기 치환기에 있어서 든 할로겐화 아릴킬기로서는, 할로겐 원자에 의해 치환된 아릴킬기이며, 이러한 아릴킬기 및 할로겐 원자의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0127] 할로겐화 아릴킬기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0128] 할로겐화 아릴킬기의 구체예로서는, 2-플루오로벤질기, 3-플루오로벤질기, 4-플루오로벤질기, 2,3-디플루오로벤질기, 2,4-디플루오로벤질기, 2,5-디플루오로벤질기, 2,6-디플루오로벤질기, 3,4-디플루오로벤질기, 3,5-디플루오로벤질기, 2,3,4-트리플루오로벤질기, 2,3,5-트리플루오로벤질기, 2,3,6-트리플루오로벤질기, 2,4,5-트리플루오로벤질기, 2,4,6-트리플루오로벤질기, 2,3,4,5-테트라플루오로벤질기, 2,3,4,6-테트라플루오로벤질기, 2,3,5,6-테트라플루오로벤질기, 2,3,4,5,6-펜타플루오로벤질기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0129] 상기 치환기에 있어서 든 아릴옥시기는, 아릴기가 산소 원자(-O-)를 통해서 결합하는 기이며, 이러한 아릴기의 구체예로서는 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다. 상기 아릴옥시기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이며, 그 구체예로서는, 페녹시기, 나프탈렌-2-일옥시기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0130] 또한, 치환기가 2 이상 존재하는 경우, 치환기끼리가 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0131] 상기 치환기에 있어서 든 알콕시아릴기로서는, 알콕시기에 의해 치환된 아릴기이며, 이러한 알콕시기 및 아릴기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0132] 알콕시아릴기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0133] 알콕시아릴기의 구체예로서는, 예를 들면, 2-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 4-메톡시페닐기, 2-(1-에톡시)페닐기, 3-(1-에톡시)페닐기, 4-(1-에톡시)페닐기, 2-(2-에톡시)페닐기, 3-(2-에톡시)페닐기, 4-(2-에톡시)페닐기, 2-메톡시나프탈렌-1-일기, 3-메톡시나프탈렌-1-일기, 4-메톡시나프탈렌-1-일기, 5-메톡시나프탈렌-1-일기, 6-메톡시나프탈렌-1-일기, 7-메톡시나프탈렌-1-일기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0134] 상기 치환기에 있어서 든 알콕시아릴킬기로서는, 알콕시기에 의해 치환된 아릴킬기이며, 이러한 알콕시기 및 아릴킬기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0135] 알콕시아릴킬기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0136] 알콕시아릴킬기의 구체예로서는, 3-(메톡시페닐)벤질기, 4-(메톡시페닐)벤질기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0137] 상기 치환기에 있어서 든 알케닐기로서는, 치환되어 있어도 되는 알케닐기를 들 수 있고, 예를 들면 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 에테닐기(비닐기), 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-n-프로필에테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-에틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 2-메틸-3-부테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-3-부테닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필에테닐기, 1,2-디메틸-1-프로페닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기, 1-시클로펜테닐기, 2-시클로펜테닐기, 3-시클로펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-

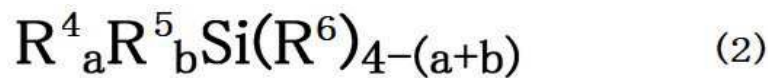
메틸-1-펜테닐기, 1-메틸-2-펜테닐기, 1-메틸-3-펜테닐기, 1-메틸-4-펜테닐기, 1-n-부틸에테닐기, 2-메틸-1-펜테닐기, 2-메틸-2-펜테닐기, 2-메틸-3-펜테닐기, 2-메틸-4-펜테닐기, 2-n-프로필-2-프로페닐기, 3-메틸-1-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 3-메틸-3-펜테닐기, 3-메틸-4-펜테닐기, 3-에틸-3-부테닐기, 4-메틸-1-펜테닐기, 4-메틸-2-펜테닐기, 4-메틸-3-펜테닐기, 4-메틸-4-펜테닐기, 1,1-디메틸-2-부테닐기, 1,1-디메틸-3-부테닐기, 1,2-디메틸-1-부테닐기, 1,2-디메틸-2-부테닐기, 1,2-디메틸-3-부테닐기, 1-메틸-2-에틸-2-프로페닐기, 1-s-부틸에테닐기, 1,3-디메틸-1-부테닐기, 1,3-디메틸-2-부테닐기, 1,3-디메틸-3-부테닐기, 1-i-부틸에테닐기, 2,2-디메틸-3-부테닐기, 2,3-디메틸-1-부테닐기, 2,3-디메틸-2-부테닐기, 2,3-디메틸-3-부테닐기, 2-i-프로필-2-프로페닐기, 3,3-디메틸-1-부테닐기, 1-에틸-1-부테닐기, 1-에틸-2-부테닐기, 1-에틸-3-부테닐기, 1-n-프로필-1-프로페닐기, 1-n-프로필-2-프로페닐기, 2-에틸-1-부테닐기, 2-에틸-2-부테닐기, 2-에틸-3-부테닐기, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐기, 1-t-부틸에테닐기, 1-메틸-1-에틸-2-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필-1-프로페닐기, 1-i-프로필-2-프로페닐기, 1-메틸-2-시클로펜테닐기, 1-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-1-시클로펜테닐기, 2-메틸-2-시클로펜테닐기, 2-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-4-시클로펜테닐기, 2-메틸-5-시클로펜테닐기, 2-메틸렌-시클로펜테닐기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜테닐기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있으며, 또한 비시클로헥테닐기(노르보르닐기) 등의 가교환식 알케닐기도 들 수 있다.

- [0138] 상기 치환기에 있어서 든 아랄킬옥시기로서는, 아랄킬알코올의 히드록시기로부터 수소 원자를 제거하여 유도되는 기이며, 이러한 아랄킬기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0139] 아랄킬옥시기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0140] 아랄킬옥시기의 구체예로서는, 페닐 메틸옥시기(벤질옥시기), 2-페닐 에틸렌옥시기, 3-페닐-n-프로필옥시기, 4-페닐-n-부틸옥시기, 5-페닐-n-펜틸옥시기, 6-페닐-n-헥실옥시기, 7-페닐-n-헵틸옥시기, 8-페닐-n-옥틸옥시기, 9-페닐-n-노닐옥시기, 10-페닐-n-데실옥시기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0141] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 에폭시기를 포함하는 유기기로서는, 글리시독시메틸기, 글리시독시에틸기, 글리시독시프로필기, 글리시독시부틸기, 에폭시시클로헥실기 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0142] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 아크릴로일기를 포함하는 유기기로서는, 아크릴로일메틸기, 아크릴로일에틸기, 아크릴로일프로필기 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0143] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 메타크릴로일기를 포함하는 유기기로서는, 메타크릴로일메틸기, 메타크릴로일에틸기, 메타크릴로일프로필기 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0144] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 머캅토기를 포함하는 유기기로서는, 에틸머캅토기, 부틸머캅토기, 헥실머캅토기, 옥틸머캅토기 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0145] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 아미노기를 포함하는 유기기로서는, 아미노기, 아미노메틸기, 아미노에틸기, 디메틸아미노에틸기, 디메틸아미노프로필기 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0146] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 알콕시기를 포함하는 유기기로서는, 예를 들면 메톡시메틸기, 메톡시에틸기를 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다. 다만, 알콕시기가 직접 규소 원자에 결합하는 기는 제외된다.
- [0147] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 설포닐기를 포함하는 유기기로서는, 설포닐알킬기나, 설포닐아릴기를 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0148] 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서의 시아노기를 포함하는 유기기로서는, 예를 들면 시아노에틸기, 시아노프로필기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0149] 식(1) 중,  $R^3$ 은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기 또는 할로젠 원자를 나타낸다. 상기 알콕시기, 할로젠 원자로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0150] 아랄킬옥시기는, 아랄킬알코올의 히드록시기로부터 수소 원자를 제거하여 유도되는 기이며, 이러한 아랄킬기의

구체예로서는, 상술한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

- [0151] 아랄킬옥시기의 탄소 원자수는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하로 할 수 있다.
- [0152] 아랄킬옥시기의 구체예로서는, 페닐메틸옥시기(벤질옥시기), 2-페닐에틸렌옥시기, 3-페닐-n-프로필옥시기, 4-페닐-n-부틸옥시기, 5-페닐-n-펜틸옥시기, 6-페닐-n-헥실옥시기, 7-페닐-n-헵틸옥시기, 8-페닐-n-옥틸옥시기, 9-페닐-n-노닐옥시기, 10-페닐-n-데실옥시기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0153] 아실옥시기는 카복실산 화합물의 카르복시산기로부터 수소 원자를 제거하여 유도되는 기이며, 전형적으로는, 알킬카복실산, 아릴카복실산 또는 아랄킬카복실산의 카르복시산기로부터 수소 원자를 제거하여 유도되는 알킬카보닐옥시기, 아릴카보닐옥시기 또는 아랄킬카보닐옥시기를 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다. 이러한 알킬카복실산, 아릴카복실산 및 아랄킬카복실산에서의 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기의 구체예로서는 상술한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0154] 아실옥시기의 구체예로서는, 탄소 원자수 2~20의 아실옥시기를 들 수 있다. 예를 들어 메틸카보닐옥시기, 에틸카보닐옥시기, n-프로필카보닐옥시기, i-프로필카보닐옥시기, n-부틸카보닐옥시기, i-부틸카보닐옥시기, s-부틸카보닐옥시기, t-부틸카보닐옥시기, n-펜틸카보닐옥시기, 1-메틸-n-부틸카보닐옥시기, 2-메틸-n-부틸카보닐옥시기, 3-메틸-n-부틸카보닐옥시기, 1,1-디메틸-n-프로필카보닐옥시기, 1,2-디메틸-n-프로필카보닐옥시기, 2,2-디메틸-n-프로필카보닐옥시기, 1-에틸-n-프로필카보닐옥시기, n-헥실카보닐옥시기, 1-메틸-n-펜틸카보닐옥시기, 2-메틸-n-펜틸카보닐옥시기, 3-메틸-n-펜틸카보닐옥시기, 4-메틸-n-펜틸카보닐옥시기, 1,1-디메틸-n-부틸카보닐옥시기, 1,2-디메틸-n-부틸카보닐옥시기, 1,3-디메틸-n-부틸카보닐옥시기, 2,2-디메틸-n-부틸카보닐옥시기, 2,3-디메틸-n-부틸카보닐옥시기, 3,3-디메틸-n-부틸카보닐옥시기, 1-에틸-n-부틸카보닐옥시기, 2-에틸-n-부틸카보닐옥시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필카보닐옥시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필카보닐옥시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필카보닐옥시기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필카보닐옥시기, 페닐카보닐옥시기 및 토실카보닐옥시기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0155] 상기 식(1) 중, a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.
- [0156] b는 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고, 보다 바람직하게는 0이다.
- [0157] 상기 식(1)로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, [(3-트리메톡시실릴) 프로필] 숙신산 무수물, [(3-트리에톡시실릴) 프로필] 숙신산 무수물, [(3-트리메톡시실릴) 에틸] 숙신산 무수물, [(3-트리메톡시실릴) 부틸] 숙신산 무수물 등의 숙신산 무수물 골격을 포함하는 실란 화합물을 들 수 있다.
- [0158] <<식(2)로 나타내는 실란 화합물(가수분해성 실란)>>
- [0159] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 사용하는 가수분해 축합물은, 하기 식(2)로 나타내는 실란 화합물을 포함하는 가수분해성 실란 혼합물의, 가수분해 축합의 생성물로 할 수 있다.

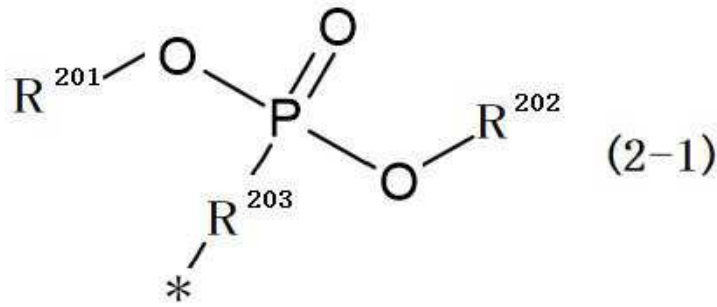
**화학식 20**



[0160]

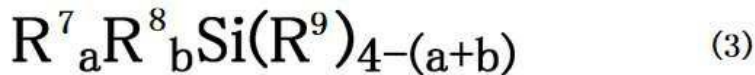
[0161]  $R^4$ 는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 하기 식(2-1)로 나타내는 1가의 기를 나타낸다.

화학식 21



- [0162]
- [0163] 식(2-1) 중, R<sup>201</sup>~R<sup>202</sup>는, 서로 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 알킬기를 포함하는 유기기를 나타내고, R<sup>203</sup>은, 치환되어 있어도 되는 알킬렌기를 나타내고, \*는 규소 원자와 결합하는 결합손을 나타낸다.
- [0164] 식(2) 중, R<sup>4</sup>의 식(2-1)로 나타내는 1가의 기에 있어서, 치환되어 있어도 되는 알킬기로서는, 상기 식(1) 중의 R<sup>2</sup>에 있어서 설명한 치환되어 있어도 되는 알킬기와 같다.
- [0165] 치환되어 있어도 되는 알킬기를 포함하는 유기기로서는, 예를 들면, 치환되어 있어도 되는 알킬기를 들 수 있다.
- [0166] 식(2) 중, R<sup>4</sup>의 식(2-1)로 나타내는 1가의 기에 있어서, 치환되어 있어도 되는 알킬렌기란, 상기 치환되어 있어도 되는 알킬기의 수소 원자를 추가로 하나 제거하여 유도되는 2가의 기를 말한다. 직쇄상, 분기쇄상, 환상의 어느 하나이어도 된다.
- [0167] 알킬렌기의 구체예로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 메틸 에틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기 등의 직쇄상 알킬렌기, 1-메틸 트리메틸렌기, 2-메틸 트리메틸렌기, 1,1-디메틸 에틸렌기, 1-메틸 테트라메틸렌기, 2-메틸 테트라메틸렌기, 1,1-디메틸 트리메틸렌기, 1,2-디메틸 트리메틸렌기, 2,2-디메틸 트리메틸렌기, 1-에틸 트리메틸렌기 등의 분기쇄상 알킬렌기, 1,2-시클로프로판디일기, 1,2-시클로부탄디일, 1,3-시클로부탄디일기, 1,2-시클로헥산디일, 1,3-시클로헥산디일 등의 환상 알킬렌 등, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>- 등의 에테르기 등을 포함하는 알킬렌기를 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0168] 식(2) 중, R<sup>5</sup>는, 상기 식(1)의 R<sup>2</sup>와 같다.
- [0169] 식(2) 중, R<sup>6</sup>은, 상기 식(1)의 R<sup>3</sup>과 같다.
- [0170] 상기 식(2) 중, a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.
- [0171] b는 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고, 보다 바람직하게는 0이다.
- [0172] 상기 식(2)로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, [(3-트리에톡시실릴) 에틸] 포스폰산 디에틸, 등의 알킬 포스폰산을 포함하는 실란 화합물을 들 수 있다.
- [0173] <<식(3)으로 나타내는 실란 화합물(가수분해성 실란)>>
- [0174] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 사용하는 가수분해 축합물은, 추가로 하기 식(3)으로 나타내는 가수분해성 실란을 포함할 수 있다.

화학식 22



[0175]

[0176]  $R^7$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 알케닐기를 포함하는 유기기를 나타낸다.

[0177] 상기  $R^7$ 의 유기기로서, 상기의 기를 포함하는 유기기인 한 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0178] 예를 들면, 알케닐기를 포함하는 유기기는, 상기 알케닐기 자체뿐만 아니라, 알킬기에 있어서의 1 이상의 수소 원자가 알케닐기로 치환된 유기기를 들 수 있다.

[0179] 또한, 상기  $R^7$ 에 있어서의 알케닐기로서는, 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서 설명한 바와 같이, 치환되어 있어도 되는 알케닐기를 들 수 있고, 예를 들면 탄소 원자수 2~10의 알케닐기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 에틸닐기(비닐기), 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에틸닐기, 1-부틸닐기, 2-부틸닐기, 3-부틸닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에틸닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜틸닐기, 2-펜틸닐기, 3-펜틸닐기, 4-펜틸닐기, 1-n-프로필에틸닐기, 1-메틸-1-부틸닐기, 1-메틸-2-부틸닐기, 1-메틸-3-부틸닐기, 2-에틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-부틸닐기, 2-메틸-2-부틸닐기, 2-메틸-3-부틸닐기, 3-메틸-1-부틸닐기, 3-메틸-2-부틸닐기, 3-메틸-3-부틸닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필에틸닐기, 1,2-디메틸-1-프로페닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기, 1-시클로펜틸닐기, 2-시클로펜틸닐기, 3-시클로펜틸닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-메틸-1-펜틸닐기, 1-메틸-2-펜틸닐기, 1-메틸-3-펜틸닐기, 1-메틸-4-펜틸닐기, 1-n-부틸에틸닐기, 2-메틸-1-펜틸닐기, 2-메틸-2-펜틸닐기, 2-메틸-3-펜틸닐기, 2-메틸-4-펜틸닐기, 2-n-프로필-2-프로페닐기, 3-메틸-1-펜틸닐기, 3-메틸-2-펜틸닐기, 3-메틸-3-펜틸닐기, 3-메틸-4-펜틸닐기, 3-에틸-3-부틸닐기, 4-메틸-1-펜틸닐기, 4-메틸-2-펜틸닐기, 4-메틸-3-펜틸닐기, 4-메틸-4-펜틸닐기, 1,1-디메틸-2-부틸닐기, 1,1-디메틸-3-부틸닐기, 1,2-디메틸-1-부틸닐기, 1,2-디메틸-2-부틸닐기, 1,2-디메틸-3-부틸닐기, 1-메틸-2-에틸-2-프로페닐기, 1-s-부틸에틸닐기, 1,3-디메틸-1-부틸닐기, 1,3-디메틸-2-부틸닐기, 1,3-디메틸-3-부틸닐기, 1-i-부틸에틸닐기, 2,2-디메틸-3-부틸닐기, 2,3-디메틸-1-부틸닐기, 2,3-디메틸-2-부틸닐기, 2,3-디메틸-3-부틸닐기, 2-i-프로필-2-프로페닐기, 3,3-디메틸-1-부틸닐기, 1-에틸-1-부틸닐기, 1-에틸-2-부틸닐기, 1-에틸-3-부틸닐기, 1-n-프로필-1-프로페닐기, 1-n-프로필-2-프로페닐기, 2-에틸-1-부틸닐기, 2-에틸-2-부틸닐기, 2-에틸-3-부틸닐기, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐기, 1-t-부틸에틸닐기, 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-시클로펜틸닐기, 1-메틸-3-시클로펜틸닐기, 2-메틸-1-시클로펜틸닐기, 2-메틸-2-시클로펜틸닐기, 2-메틸-3-시클로펜틸닐기, 2-메틸-4-시클로펜틸닐기, 2-메틸-5-시클로펜틸닐기, 2-메틸렌-시클로펜틸기, 3-메틸-1-시클로펜틸닐기, 3-메틸-2-시클로펜틸닐기, 3-메틸-3-시클로펜틸닐기, 3-메틸-4-시클로펜틸닐기, 3-메틸-5-시클로펜틸닐기, 3-메틸렌-시클로펜틸기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있으며, 또한 비시클로헥테닐기(노르보르닐기) 등의 가교환식 알케닐기도 들 수 있다.

[0180] 상기 중에서도,  $R^7$ 으로서, 비닐기를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

[0181] 식(3) 중,  $R^8$ 은, 상기 식(1)의  $R^2$ 와 같다.

[0182] 식(3) 중,  $R^9$ 은, 상기 식(1)의  $R^3$ 과 같다.

[0183] 상기 식(3) 중, a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.

[0184] b는 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고, 보다 바람직하게는 0이다.

[0185] 상기 식(3)으로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면,

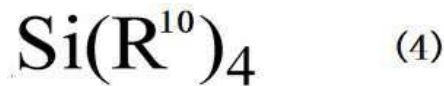
[0186] 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리아세톡시실란, 메틸비닐디메톡시실란, 메틸비닐디에톡시실란, 메틸비닐디클로로실란, 메틸비닐디아세톡시실란, 디메틸비닐메톡시실란, 디메틸비닐에톡시실란, 디메틸비닐클로로실란, 디메틸비닐아세톡시실란, 디비닐디메톡시실란, 디비닐디에톡시실란, 디비닐디클로로실란, 디비닐디아세톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필비닐디메톡시실란,

$\gamma$ -글리시독시프로필비닐디에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리클로로실란, 알릴트리아세톡시실란, 알릴메틸디메톡시실란, 알릴메틸디에톡시실란, 알릴메틸디클로로실란, 알릴메틸디아세톡시실란, 알릴디메틸메톡시실란, 알릴디메틸에톡시실란, 알릴디메틸클로로실란, 알릴디메틸아세톡시실란, 디알릴디메톡시실란, 디알릴디에톡시실란, 디알릴디클로로실란, 디알릴디아세톡시실란, 3-알릴아미노프로필트리메톡시실란, 3-알릴아미노프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란 등의 알케닐기(비닐기)를 포함하는 실란 화합물을 들 수 있다.

[0187] <<식(4)로 나타내는 실란 화합물(가수분해성 실란)>>

[0188] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 사용하는 가수분해 축합물은, 추가로 하기 식(4)로 나타내는 가수분해성 실란을 포함할 수 있다.

**화학식 23**



[0189]

[0190]  $\text{R}^{10}$ 은, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0191] 알콕시기, 아랄킬옥시기, 및 아실옥시기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것을 들 수 있다.

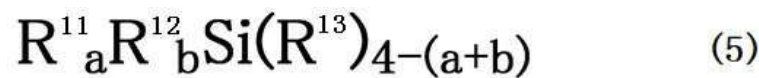
[0192] 식(4)로 나타내는 가수분해성 실란의 구체예로서는, 예를 들면, 테트라메톡시 실란, 테트라클로로 실란, 테트라아세톡시 실란, 테트라에톡시 실란, 테트라-n-프로폭시 실란, 테트라-i-프로폭시 실란, 테트라-n-부톡시 실란을 들 수 있다.

[0193] 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 막의 가교 밀도를 향상시켜, 레지스트막의 성분의 당해 얻어지는 막으로의 확산 등을 억제하고, 당해 레지스트막의 레지스트 특성의 유지·개선하는 관점 등으로부터, 식(4)로 나타내는 테트라메톡시 실란, 테트라에톡시 실란 등의 4 관능성의 실란을 이용하는 것이 바람직하다.

[0194] <<식(5)로 나타내는 실란 화합물(가수분해성 실란)>>

[0195] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 사용하는 가수분해 축합물은, 추가로 하기 식(5)로 나타내는 가수분해성 실란을 포함할 수 있다.

**화학식 24**



[0196]

[0197]  $\text{R}^{11}$ 은, 규소 원자에 결합하는 기로서, 아릴기, 치환되어 있어도 되는 아미노기, 및 후술하는 식(5-2)로 나타내는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 포함하는 유기기를 나타낸다.

[0198] 상기  $\text{R}^{11}$ 의 유기기로서, 상기의 기를 포함하는 유기기인 한 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0199] 예를 들면, 아릴기, 및 후술하는 식(5-2)로 나타내는 기를 포함하는 유기기는, 상기 기 자체뿐만 아니라, 알킬기에 있어서의 1 이상의 수소 원자가 아릴기, 및 후술하는 식(5-2)로 나타내는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 치환된 유기기를 들 수 있다.

[0200] 또한,  $\text{R}^{11}$ 에서 규정하는 치환되어 있어도 되는 아미노기에 있어서의 치환기로서는, 알킬기를 바람직하게 들 수 있다. 특히 탄소 원자수 1~4의 알킬기가 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0201] 상기  $\text{R}^{11}$ 에 있어서의 아릴기로서는, 치환되어 있어도 되는 아릴기를 들 수 있고, 예를 들면 탄소 원자수 6~20의

아릴기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 아릴기로서는, 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서 설명한 것과 같이, 페닐기, o-메틸페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, o-클로로페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, o-플루오로페닐기, p-머캅토페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-아미노페닐기, p-시아노페닐기,  $\alpha$ -나프틸기,  $\beta$ -나프틸기, o-비페닐일기, m-비페닐일기, p-비페닐일기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기 및 9-페난트릴기 등을 들 수 있다.

[0202] 또한, 상기 아릴기를 포함하는 기로서는, 치환되어 있어도 되는 아랄킬기, 치환되어 있어도 되는 할로겐화 아릴기, 치환되어 있어도 되는 할로겐화 아랄킬기, 치환되어 있어도 되는 알콕시아릴기, 치환되어 있어도 되는 알콕시아랄킬기 등을 들 수 있다.

[0203] 상기 아랄킬기는, 아릴기에 의해 치환된 알킬기이며, 이러한 아릴기 및 알킬기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.

[0204] 아랄킬기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.

[0205] 아랄킬기의 구체예로서는, 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서 설명한 것과 같이, 예를 들면 페닐 메틸기(벤질기), 2-페닐에틸렌기, 3-페닐-n-프로필기, 4-페닐-n-부틸기, 5-페닐-n-펜틸기, 6-페닐-n-헥실기, 7-페닐-n-헵틸기, 8-페닐-n-옥틸기, 9-페닐-n-노닐기, 10-페닐-n-데실기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0206] 상기 할로겐화 아릴기는, 할로겐 원자에 의해 치환된 아릴기이며, 이러한 아릴기의 구체예로서는 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.

[0207] 상기 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0208] 할로겐화 아릴기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.

[0209] 할로겐화 아릴기의 구체예로서는, 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서 설명한 것과 같이, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2,3-디플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,5-디플루오로페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 2,3,4-트리플루오로페닐기, 2,3,5-트리플루오로페닐기, 2,3,6-트리플루오로페닐기, 2,4,5-트리플루오로페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기, 3,4,5-트리플루오로페닐기, 2,3,4,5-테트라플루오로페닐기, 2,3,4,6-테트라플루오로페닐기, 2,3,5,6-테트라플루오로페닐기, 펜타플루오로페닐기, 2-플루오로-1-나프틸기, 3-플루오로-1-나프틸기, 4-플루오로-1-나프틸기, 6-플루오로-1-나프틸기, 7-플루오로-1-나프틸기, 8-플루오로-1-나프틸기, 4,5-디플루오로-1-나프틸기, 5,7-디플루오로-1-나프틸기, 5,8-디플루오로-1-나프틸기, 5,6,7,8-테트라플루오로-1-나프틸기, 헵타플루오로-1-나프틸기, 1-플루오로-2-나프틸기, 5-플루오로-2-나프틸기, 6-플루오로-2-나프틸기, 7-플루오로-2-나프틸기, 5,7-디플루오로-2-나프틸기, 헵타플루오로-2-나프틸기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0210] 상기 할로겐화 아랄킬기는, 할로겐 원자에 의해 치환된 아랄킬기이며, 이러한 아랄킬기 및 할로겐 원자의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.

[0211] 할로겐화 아랄킬기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.

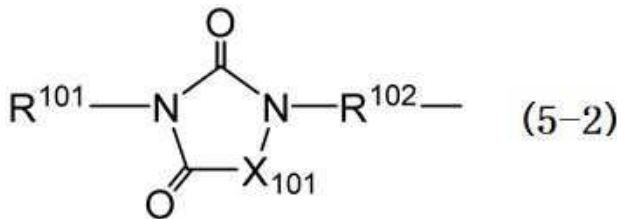
[0212] 할로겐화 아랄킬기의 구체예로서는, 상기 식(1)의  $R^2$ 에 있어서 설명한 것과 같이, 2-플루오로벤질기, 3-플루오로벤질기, 4-플루오로벤질기, 2,3-디플루오로벤질기, 2,4-디플루오로벤질기, 2,5-디플루오로벤질기, 2,6-디플루오로벤질기, 3,4-디플루오로벤질기, 3,5-디플루오로벤질기, 2,3,4-트리플루오로벤질기, 2,3,5-트리플루오로벤질기, 2,3,6-트리플루오로벤질기, 2,4,5-트리플루오로벤질기, 2,4,6-트리플루오로벤질기, 2,3,4,5-테트라플루오로벤질기, 2,3,4,6-테트라플루오로벤질기, 2,3,5,6-테트라플루오로벤질기, 2,3,4,5,6-헵타플루오로벤질기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0213] 상기 알콕시아릴기는, 알콕시기에 의해 치환된 아릴기이며, 이러한 아릴기, 알콕시기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.

[0214] 알콕시아릴기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.

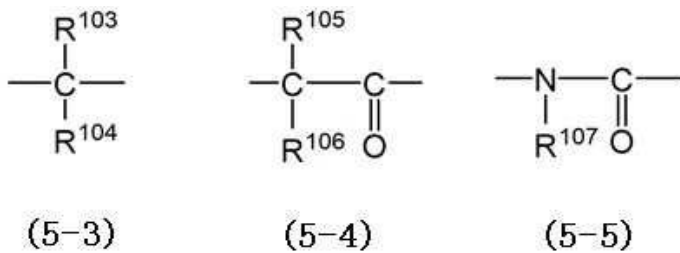
- [0215] 알콕시아릴기의 구체예로서는, 예를 들면, 상기 식(1)의 R<sup>2</sup>에 있어서 설명한 것과 같이, 2-메톡시페닐기, 3-메톡시페닐기, 4-메톡시페닐기, 2-(1-에톡시)페닐기, 3-(1-에톡시)페닐기, 4-(1-에톡시)페닐기, 2-(2-에톡시)페닐기, 3-(2-에톡시)페닐기, 4-(2-에톡시)페닐기, 2-메톡시나프탈렌-1-일기, 3-메톡시나프탈렌-1-일기, 4-메톡시나프탈렌-1-일기, 5-메톡시나프탈렌-1-일기, 6-메톡시나프탈렌-1-일기, 7-메톡시나프탈렌-1-일기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0216] 상기 알콕시아랄킬기는, 알콕시기에 의해 치환된 아랄킬기이며, 이러한 알콕시기 및 아랄킬기의 구체예로서는, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0217] 알콕시아랄킬기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하이다.
- [0218] 알콕시아랄킬기의 구체예로서는, 3-(메톡시페닐) 벤질기, 4-(메톡시페닐) 벤질기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.
- [0219] 또한, 상기 R<sup>11</sup>에 있어서의 치환되어 있어도 되는 아미노기로서는, 예를 들면, 아미노기, 또는 탄소 원자수 1~4의 알킬기가 치환한 알킬 아미노기를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 아미노기, 아미노메틸기, 아미노에틸기, 디메틸아미노에틸기, 디메틸아미노프로필기 등을 들 수 있다.
- [0220] 또한, 상기 R<sup>11</sup>에 있어서의 하기 식(5-2)로 나타내는 기로서는,

**화학식 25**



- [0221]
- [0222] 에 있어서, X<sub>101</sub>은, 서로 독립적으로, 하기 식(5-3)~식(5-5)의 어느 하나를 나타내면서, 하기 식(5-4) 및 식(5-5)에 있어서의 케톤기의 탄소 원자는, 식(5-2)에 있어서의 R<sup>102</sup>가 결합하는 질소 원자와 결합한다.

**화학식 26**



- [0223]
- [0224] 식(5-3)~식(5-5) 중, R<sup>103</sup>~R<sup>107</sup>은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기, 또는 에폭시기 혹은 설포닐기를 포함하는 유기기를 나타내고, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기의 구체예 및 적합한 탄소 원자수 등은, R<sup>1</sup>에 관하여, 숙신산 무수물 골격 등에 의해서 수소 원자가 치환되는 알킬기로서 든 알킬기나, 또한, 알케닐기로서 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0225] 또한, 에폭시기를 포함하는 유기기로서는, 글리시독시메틸기, 글리시독시에틸기, 글리시독시프로필기, 글리시독시부틸기, 에폭시시클로헥실기 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

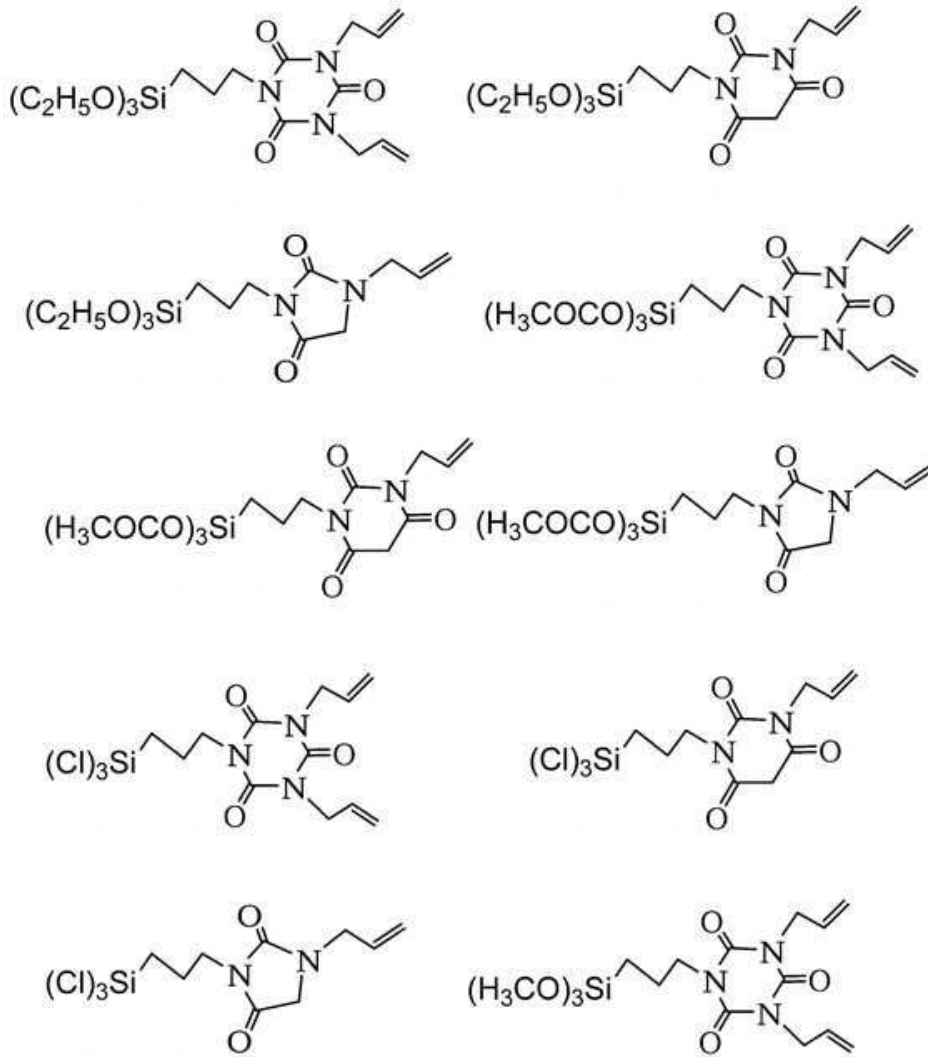
- [0226] 설폰닐기를 포함하는 유기기로서는, 예를 들면 설폰닐알킬기나, 설폰닐아릴기를 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0227] 상기 식(5-2) 중,  $R^{101}$ 은, 서로 독립적으로, 수소 원자, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기, 또는 에폭시기 혹은 설폰닐기를 포함하는 유기기를 나타내고,  $R^{102}$ 는, 서로 독립적으로, 알킬렌기, 히드록시알킬렌기, 설피드 결합(-S-), 에테르 결합(-O-) 또는 에스테르 결합(-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-)를 나타낸다.
- [0228] 여기서, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 알케닐기, 에폭시기 혹은 에폭시기를 포함하는 유기기의 구체예, 적합한 탄소 원자수 등은,  $R^{103} \sim R^{107}$ 에 관해서 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다. 이들 외, 치환되어 있어도 되는 알킬기로서는, 말단의 수소 원자가 비닐기로 치환된 알킬기가 바람직하고, 그의 구체예로서는, 알릴기, 2-비닐에틸기, 3-비닐프로필기, 4-비닐부틸기 등을 들 수 있다.
- [0229] 상기 알킬렌기는, 상기 알킬기의 수소 원자를 추가로 하나 제거하여 유도되는 2가의 기이며, 직쇄상, 분기쇄상, 환상의 어느 하나이어도 되고, 알킬렌기의 탄소 원자수는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 40 이하, 보다 바람직하게는 30 이하, 보다 더 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다.
- [0230] 또한,  $R^{102}$ 의 알킬렌기는, 설피드 결합, 에테르 결합 및 에스테르 결합으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을, 그의 말단 또는 도중, 바람직하게는 도중에 가지고 있어도 된다.
- [0231] 알킬렌기의 구체예로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 메틸에틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기 등의 직쇄상 알킬렌기, 1-메틸트리메틸렌기, 2-메틸트리메틸렌기, 1,1-디메틸에틸렌기, 1-메틸테트라메틸렌기, 2-메틸테트라메틸렌기, 1,1-디메틸트리메틸렌기, 1,2-디메틸트리메틸렌기, 2,2-디메틸트리메틸렌기, 1-에틸트리메틸렌기 등의 분지쇄상 알킬렌기, 1,2-시클로프로판디일기, 1,2-시클로부탄디일, 1,3-시클로부탄디일기, 1,2-시클로hexan디일기, 1,3-시클로hexan디일기 등의 환상 알킬렌 등,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2-$  등의 에테르기 등을 포함하는 알킬렌기를 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0232] 히드록시알킬렌기는, 상기 알킬렌기의 수소 원자의 적어도 1개가 히드록시기로 치환된 것이며, 그의 구체예로서는, 히드록시메틸렌기, 1-히드록시에틸렌기, 2-히드록시에틸렌기, 1,2-디히드록시에틸렌기, 1-히드록시트리메틸렌기, 2-히드록시트리메틸렌기, 3-히드록시트리메틸렌기, 1-히드록시테트라메틸렌기, 2-히드록시테트라메틸렌기, 3-히드록시테트라메틸렌기, 4-히드록시테트라메틸렌기, 1,2-디히드록시테트라메틸렌기, 1,3-디히드록시테트라메틸렌기, 1,4-디히드록시테트라메틸렌기, 2,3-디히드록시테트라메틸렌기, 2,4-디히드록시테트라메틸렌기, 4,4-디히드록시테트라메틸렌기 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0233] 상기 중에서도,  $R^{11}$ 로서는, 페닐기, 디아미노 프로필기, 및 이소시아눌산 골격(식(5-2) 중,  $X_{101}$ 이 식(5-5)로 나타내는 기를 나타내다)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 기인 것이 바람직하다.
- [0234] 식(5) 중,  $R^{12}$ 는, 상기 식(1)의  $R^2$ 와 같다.
- [0235] 식(5) 중,  $R^{13}$ 은, 상기 식(1)의  $R^3$ 과 같다.
- [0236] 상기 식(5) 중, a는 1을 나타내고, b는 0~2의 정수를 나타내고, 4-(a+b)는 1~3의 정수를 나타낸다.
- [0237] b는 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고, 보다 바람직하게는 0이다.
- [0238] 상기 식(5)로 나타내는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면,
- [0239] 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 페닐트리클로로실란, 페닐트리아세톡시실란, 페닐메틸디메톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 페닐메틸디클로로실란, 페닐메틸디아세톡시실란, 페닐디메틸메톡시실란, 페닐디메틸에톡시실란, 페닐디메틸클로로실란, 페닐디메틸아세톡시실란, 디페닐메틸메톡시실란, 디페닐메틸에톡시실란, 디페닐메틸클로로실란, 디페닐메틸아세톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 디페닐디클로로실란, 디페닐디아세톡시실란, 트리페닐메톡시실란, 트리페닐에톡시실란, 트리페닐아세톡시실란, 트리페닐클로로실란, 3-페

닐아미노프로필트리메톡시실란, 3-페닐아미노프로필트리에톡시실란, 디메톡시메틸-3-(3-페녹시프로필티오프로필)실란, 벤질트리메톡시실란, 벤질트리에톡시실란, 벤질메틸디메톡시실란, 벤질메틸디에톡시실란, 벤질디메틸메톡시실란, 벤질디메틸에톡시실란, 벤질디메틸클로로실란, 페네틸트리메톡시실란, 페네틸트리에톡시실란, 페네틸트리클로로실란, 페네틸트리아세톡시실란, 페네틸메틸디메톡시실란, 페네틸메틸디에톡시실란, 페네틸메틸디클로로실란, 페네틸메틸디아세톡시실란 등의 페닐기를 포함하는 실란 화합물; 메톡시페닐트리메톡시실란, 메톡시페닐트리에톡시실란, 메톡시페닐트리아세톡시실란, 메톡시페닐트리클로로실란, 메톡시벤질트리메톡시실란, 메톡시벤질트리에톡시실란, 메톡시벤질트리아세톡시실란, 메톡시벤질트리클로로실란, 메톡시페네틸트리메톡시실란, 메톡시페네틸트리에톡시실란, 메톡시페네틸트리아세톡시실란, 메톡시페네틸트리클로로실란, 에톡시페닐트리메톡시실란, 에톡시페닐트리에톡시실란, 에톡시페닐트리아세톡시실란, 에톡시페닐트리클로로실란, 에톡시벤질트리메톡시실란, 에톡시벤질트리에톡시실란, 에톡시벤질트리아세톡시실란, 에톡시벤질트리클로로실란, i-프로폭시페닐트리메톡시실란, i-프로폭시페닐트리에톡시실란, i-프로폭시페닐트리아세톡시실란, i-프로폭시페닐트리클로로실란, i-프로폭시벤질트리메톡시실란, i-프로폭시벤질트리에톡시실란, i-프로폭시벤질트리아세톡시실란, i-프로폭시벤질트리클로로실란, t-부톡시페닐트리메톡시실란, t-부톡시페닐트리에톡시실란, t-부톡시페닐트리아세톡시실란, t-부톡시페닐트리클로로실란, t-부톡시벤질트리메톡시실란, t-부톡시벤질트리에톡시실란, t-부톡시벤질트리아세톡시실란, t-부톡시벤질트리클로로실란, 메톡시나프틸트리메톡시실란, 메톡시나프틸트리에톡시실란, 메톡시나프틸트리아세톡시실란, 메톡시나프틸트리클로로실란, 에톡시나프틸트리메톡시실란, 에톡시나프틸트리에톡시실란, 에톡시나프틸트리아세톡시실란, 에톡시나프틸트리클로로실란 등의 치환된 아릴기를 포함하는 실란 화합물; 디메틸아미노프로필트리메톡시 실란; 등을 들 수 있다.

[0240] 또한, 상기 식(5)로 나타내는 실란 화합물의 구체예로서, 상기 식 중의 R<sup>11</sup>이 상기 식(5-2)로 나타내는 기를 포함하는 유기기인 실란 화합물은, 시판품을 이용해도 되고, 국제 공개 제2011/102470호 등에 기재된 공지 방법으로 합성할 수도 있다.

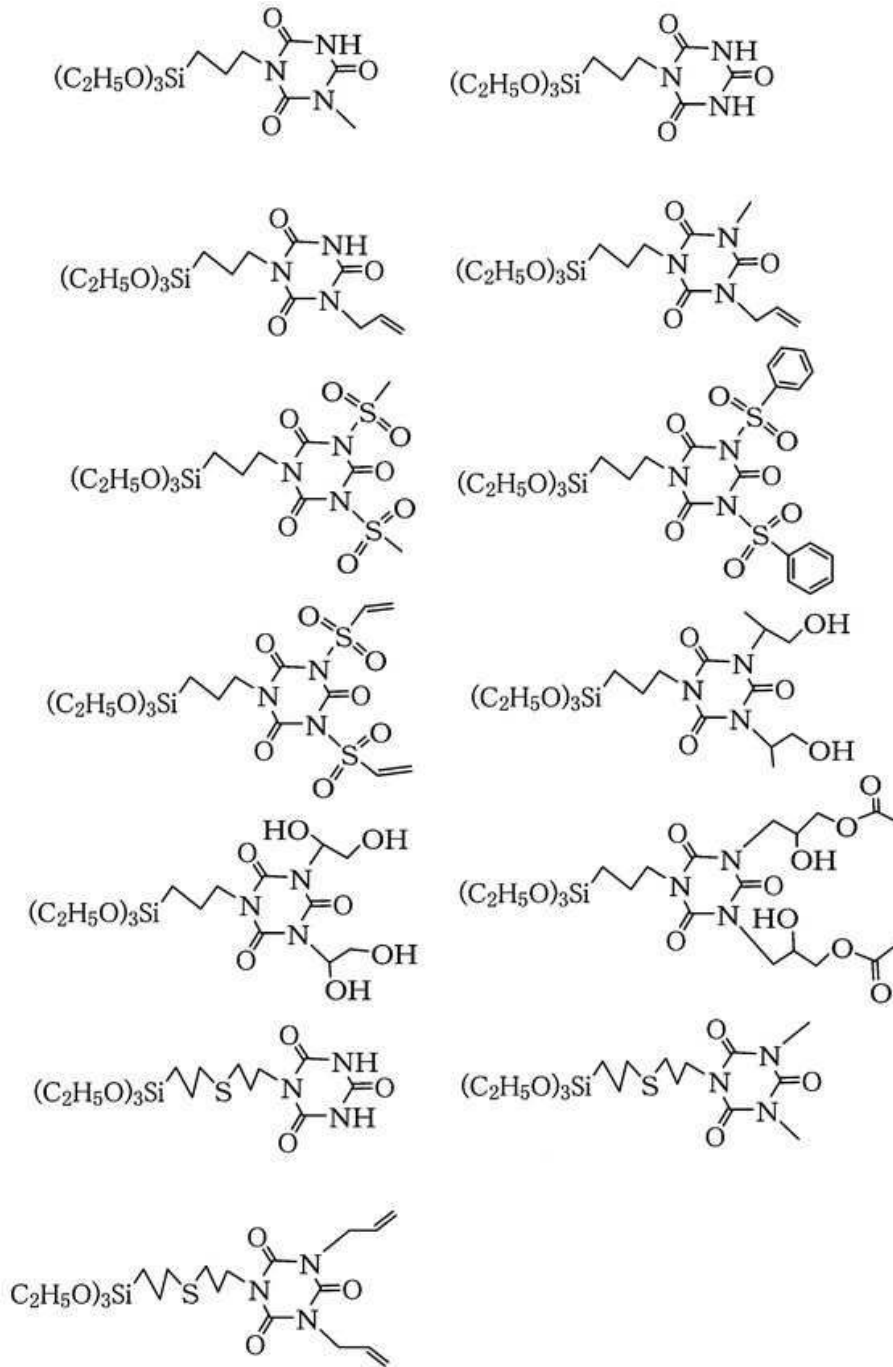
[0241] 이하, 상기 식(5-2)로 나타내는 기를 포함하는 유기기를 포함하는 실란 화합물의 구체예로서 하기 예시의 화합물을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

화학식 27



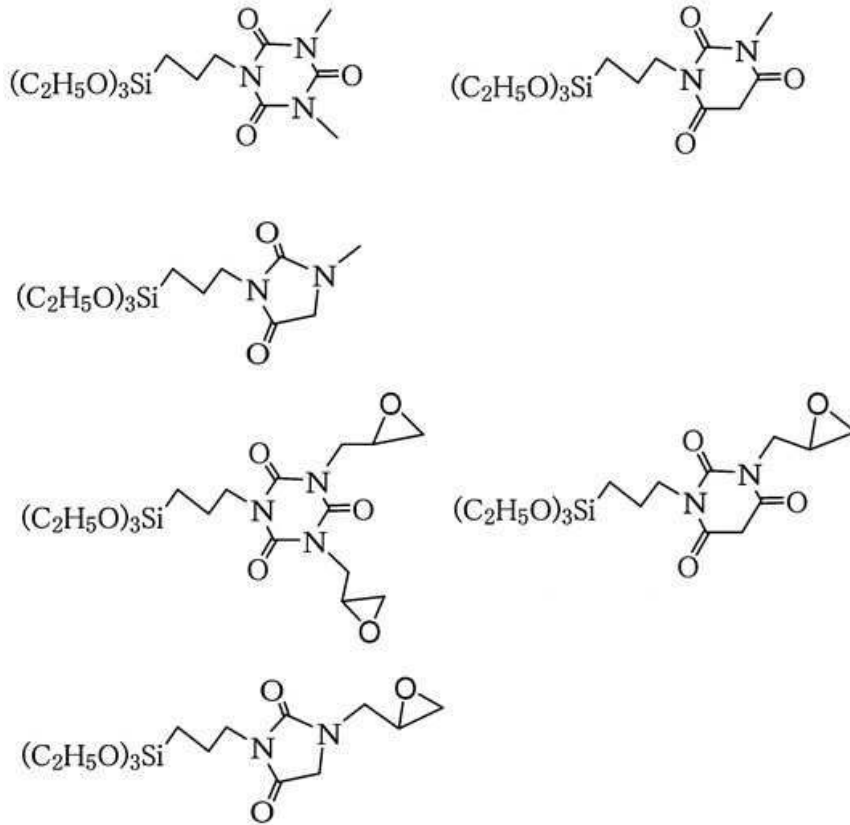
[0242]

화학식 28



[0243]

화학식 29

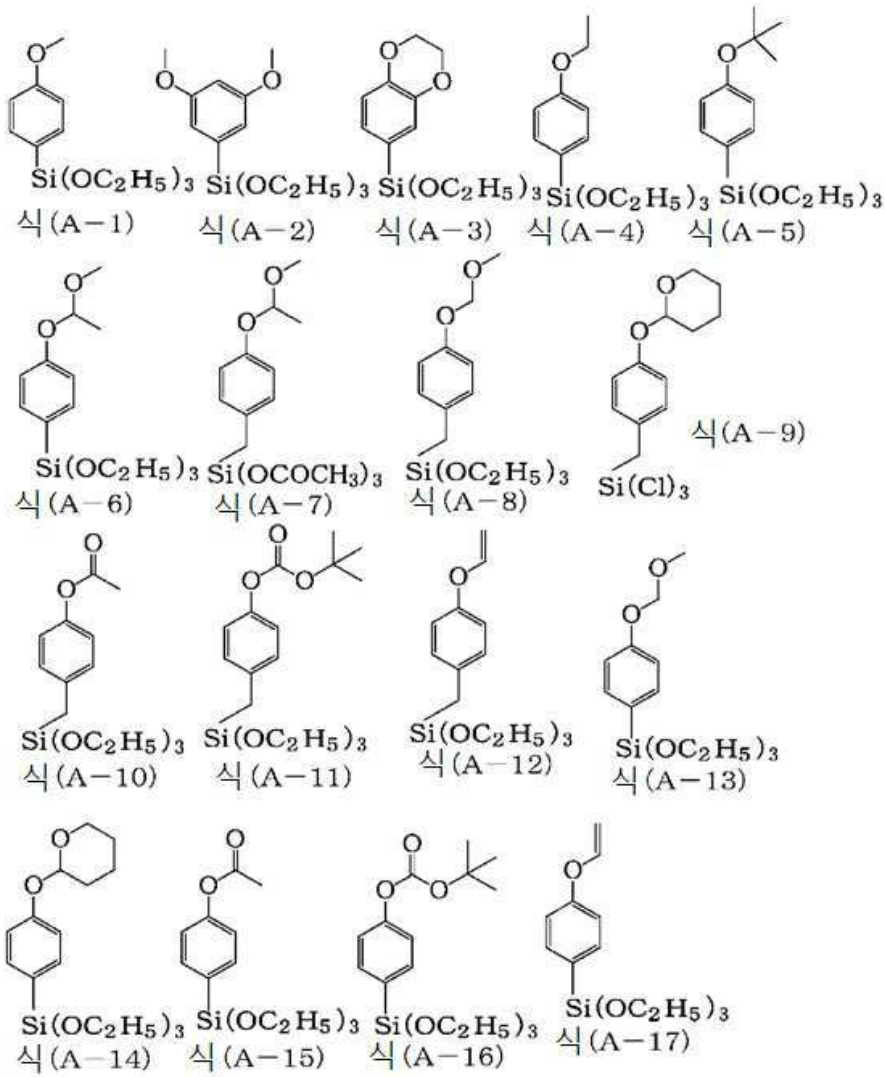


[0244]

[0245]

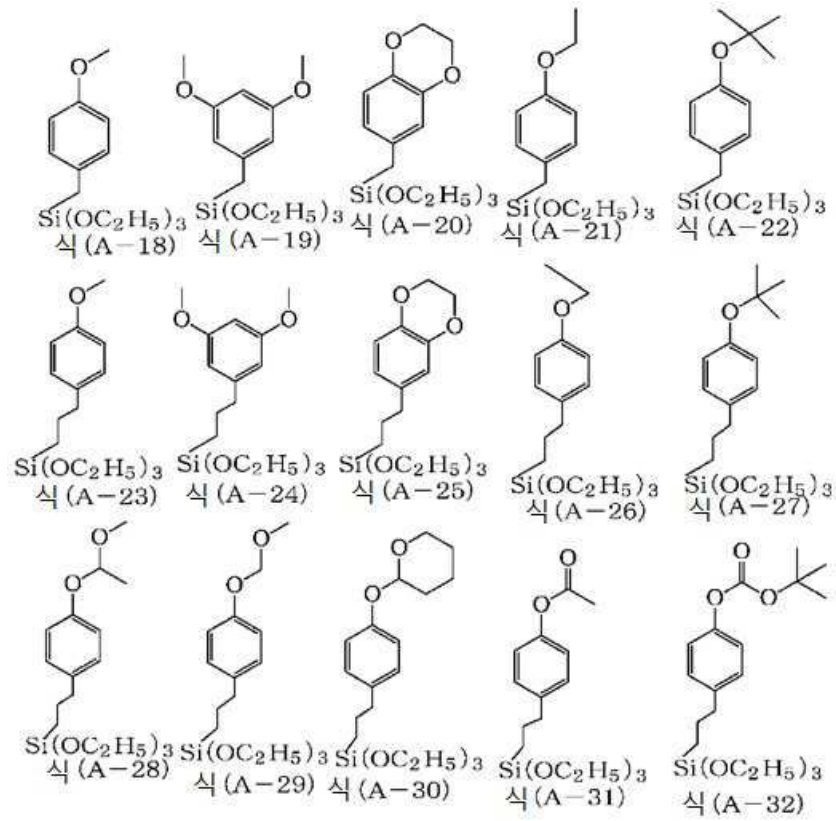
추가로, 상기 식(5)로 나타내는 실란 화합물로서, 식(A-1)~(A-41)로 나타내는 아릴기 함유 실란 화합물 등도 들 수 있다.

화학식 30



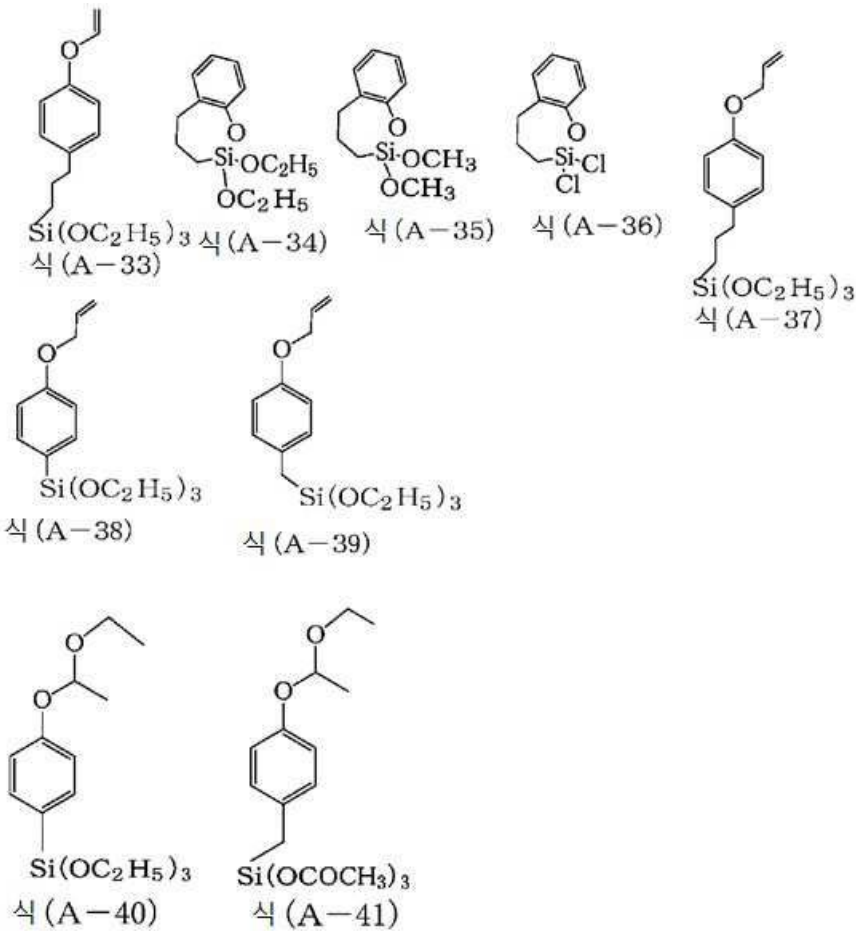
[0246]

화학식 31



[0247]

화학식 32

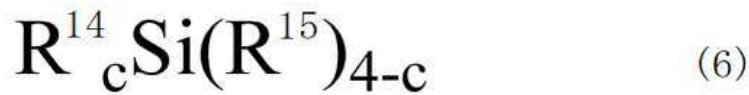


[0248]

[0249] <<기타 실란 화합물(가수분해성 실란)>>

[0250] 본 발명에 있어서는, 막 밀도 등의 막 물성의 조정 등을 목적으로 하여, 상기 가수분해성 실란 혼합물에 있어서, 상기 식(1) 혹은 (2), 또는 소망에 의해 (3), (4), 혹은 (5)로 나타내는 실란 화합물과 함께, 하기 식 (6)으로 나타내는 기타 실란 화합물(기타 가수분해성 실란)을 사용할 수 있다.

화학식 33



[0251]

[0252] 식(6) 중,  $R^{14}$ 는, 규소 원자에 결합하는 기로서, 서로 독립적으로, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 혹은 치환되어 있어도 되는 알콕시알킬기를 나타내거나, 또는 에폭시기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 머캡토기, 아마이드기, 알콕시기, 설포닐기, 혹은 시아노기를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타낸다.

[0253] 또한  $R^{15}$ 는, 규소 원자에 결합하는 기 또는 원자로서, 서로 독립적으로, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다.

[0254] 그리고  $c$ 는, 1-3의 정수를 나타낸다.

[0255] 상기  $R^{14}$ 에 있어서의 각 기의 구체예, 및 그들의 적합한 탄소 원자 수로서는,  $R^2$ 에 대하여 상술한 기 및 탄소 원

자수를 들 수 있다.

- [0256] 상기 R<sup>15</sup>에 있어서의 각 기의 구체예, 및 그들의 적합한 탄소 원자 수로서는, R<sup>3</sup>에 대하여 상술한 기 및 원자 및 탄소 원자수를 들 수 있다.
- [0257] 식(6)으로 나타내는 가수분해성 실란의 구체예로서는, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리클로로실란, 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 메틸트리아밀옥시실란, 메틸트리벤질옥시실란, 메틸트리페네틸옥시실란, 글리시독시메틸트리메톡시실란, 글리시독시메틸트리에톡시실란, α-글리시독시에틸트리메톡시실란, α-글리시독시에틸트리에톡시실란, β-글리시독시에틸트리메톡시실란, β-글리시독시에틸트리에톡시실란, α-글리시독시프로필트리메톡시실란, α-글리시독시프로필트리에톡시실란, β-글리시독시프로필트리메톡시실란, β-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-글리시독시프로필트리프로폭시실란, γ-글리시독시프로필트리부톡시실란, α-글리시독시부틸트리메톡시실란, α-글리시독시부틸트리에톡시실란, β-글리시독시부틸트리에톡시실란, γ-글리시독시부틸트리메톡시실란, γ-글리시독시부틸트리에톡시실란, δ-글리시독시부틸트리메톡시실란, δ-글리시독시부틸트리에톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리메톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리프로폭시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리부톡시실란, γ-(3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리메톡시실란, γ-(3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리에톡시실란, δ-(3,4-에폭시시클로헥실)부틸트리메톡시실란, δ-(3,4-에폭시시클로헥실)부틸트리에톡시실란, 글리시독시메틸메틸디메톡시실란, 글리시독시메틸메틸디에톡시실란, α-글리시독시에틸메틸디메톡시실란, α-글리시독시에틸메틸디에톡시실란, β-글리시독시에틸메틸디메톡시실란, β-글리시독시에틸메틸디에톡시실란, α-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, α-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, β-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디프로폭시실란, γ-글리시독시프로필메틸디부톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, γ-클로로프로필트리메톡시실란, γ-클로로프로필트리에톡시실란, γ-클로로프로필트리아세톡시실란, 3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, γ-머캅토프로필트리메톡시실란, γ-머캅토프로필트리에톡시실란, β-시아노에틸트리에톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란, 클로로메틸트리에톡시실란, 비시클로(2,2,1)헵테닐트리에톡시실란, 벤젠설포닐프로필트리에톡시실란, 벤젠설포나미드프로필트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, γ-클로로프로필메틸디메톡시실란, γ-클로로프로필메틸디에톡시실란, 디메틸디아세톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, γ-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, γ-머캅토프로필메틸디메톡시실란, γ-머캅토프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다.
- [0258] 또한 상기의 예시 이외에도, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에 있어서, 상기 가수분해성 실란 혼합물에는, 상기의 예시 이외의 기타 실란 화합물(가수분해성 실란)을 포함하고 있어도 된다.
- [0259] 상술한 대로, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함한다.
- [0260] 본 발명의 바람직한 한 종류에 있어서는, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 적어도 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물을 포함한다.
- [0261] 본 발명의 바람직한 한 종류에 있어서, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물이 포함하는 가수분해 축합물은, 식(1) 혹은 식(2)로 나타내는 실란에 더하여, 소망에 의해 식(3)으로 나타내는 가수분해성 실란, 식(4)로 나타내는 가수분해성 실란, 식(5)로 나타내는 가수분해성 실란, 식(6)으로 나타내는 기타 가수분해성 실란, 또는 이들 식으로 나타내는 이외의 기타 가수분해성 실란을 이용하여 얻어지는 가수분해 축합물을 포함한다.
- [0262] 가수분해성 실란 혼합물에 있어서, 식(1)로 나타내는 실란 화합물을 이용하는 경우, 식(1)로 나타내는 실란 화합물의 투입량은, 가수분해성 실란 혼합물 중에 포함되는 모든 실란 화합물(가수분해성 실란)의 투입량 100 몰%에 대하여, 예를 들면 0.1~30 몰%로 할 수 있다.
- [0263] 가수분해성 실란 혼합물에 있어서, 식(2)로 나타내는 실란 화합물을 이용하는 경우, 식(2)로 나타내는 실란 화합물의 투입량은, 가수분해성 실란 혼합물 중에 포함되는 모든 실란 화합물(가수분해성 실란)의 투입량 100 몰%에 대하여, 예를 들면 0.1~30 몰%로 할 수 있다.
- [0264] 가수분해성 실란 혼합물에 있어서, 식(3)으로 나타내는 실란 화합물을 이용하는 경우, 식(3)으로 나타내는 실란

화합물의 투입량은, 가수분해성 실란 혼합물 중에 포함되는 모든 실란 화합물(가수분해성 실란)의 투입량 100 몰%에 대하여, 예를 들면 15~50 몰%로 할 수 있다.

- [0265] 가수분해성 실란 혼합물에 있어서, 식(4)로 나타내는 실란 화합물을 이용하는 경우, 식(4)로 나타내는 실란 화합물의 투입량은, 가수분해성 실란 혼합물 중에 포함되는 모든 실란 화합물(가수분해성 실란)의 투입량 100 몰%에 대하여, 예를 들면 30~70 몰%, 또는 25~45 몰%로 할 수 있다.
- [0266] 가수분해성 실란 혼합물에 있어서, 식(5)로 나타내는 실란 화합물을 이용하는 경우(예를 들면, 식(5) 중 R<sup>11</sup>이 아릴기인 실란 화합물을 이용하는 경우), 식(5)로 나타내는 실란 화합물의 투입량은, 가수분해성 실란 혼합물 중에 포함되는 모든 실란 화합물(가수분해성 실란)의 투입량 100 몰%에 대하여, 예를 들면 0.01~5 몰%로 할 수 있다.
- [0267] 상기의 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 촉합물은, 그의 중량 평균 분자량을 예를 들면 500~1,000,000으로 할 수 있다. 조성물 중에서의 가수분해 촉합물의 석출 등을 억제하는 관점 등으로부터, 바람직하게는 중량 평균 분자량을 500,000 이하, 보다 바람직하게는 250,000 이하, 보다 더 바람직하게는 100,000 이하로 할 수 있고, 보존 안정성과 도포성의 양립의 관점 등으로부터, 바람직하게는 700 이상, 보다 바람직하게는 1,000 이상으로 할 수 있다.
- [0268] 덧붙여, 중량 평균 분자량은, GPC 분석에 의한 폴리스티렌 환산으로 얻어지는 분자량이다. GPC 분석은 예를 들어 GPC 장치(상품명 HLC-8220GPC, 토소 (주) 제(TOSOH CORPORATION) 제품), GPC 컬럼(상품명 Shodex(등록 상표) KF803L, KF802, KF801, 쇼와덴코 (주) 제(Showa Denko K.K.) 제품)을 이용하고, 컬럼 온도를 40℃로 하고, 용리액(용출 용매)으로서 테트라하이드로푸란을 사용하고, 유량(유속)을 1.0 mL/분으로 하고, 표준 시료로서는 폴리스티렌(쇼와덴코 (주) 제)을 사용하여, 수행할 수 있다.
- [0269] 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수 분해 촉합물은, 상술의 실란 화합물(가수 분해성 실란)을 가수 분해 및 촉합함으로써 얻어진다.
- [0270] 상기 실란 화합물(가수 분해성 실란)은 규소 원자에 직접 결합하는 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아실옥시기, 할로겐 원자를, 즉 가수분해성기인 알콕시실릴기, 아랄킬옥시실릴기, 아실옥시실릴기, 할로겐화 실릴기를 포함한다.
- [0271] 이들 가수 분해성기의 가수 분해에는, 가수 분해성기의 1몰당, 통상 0.5~100몰, 바람직하게는 1~10몰의 물을 사용한다.
- [0272] 가수 분해 및 촉합 시, 반응을 촉진하는 목적 등으로, 가수 분해 촉매를 사용해도 되고, 사용하지 않고 가수 분해 및 촉합을 수행해도 된다. 가수 분해 촉매를 사용하는 경우에는, 가수 분해성기의 1몰당, 통상 0.0001~10몰, 바람직하게는 0.001~1몰의 가수 분해 촉매를 사용할 수 있다.
- [0273] 가수 분해와 촉합을 수행할 때의 반응 온도는 통상, 실온 이상, 가수 분해에 사용될 수 있는 유기 용매의 상압에서의 환류 온도 이하의 범위이며, 예를 들어 20~110℃, 또한 예를 들어 20~80℃로 할 수 있다.
- [0274] 가수 분해는 완전히 가수 분해를 수행, 즉 모든 가수 분해성기를 실라놀기로 바뀌어도 되고, 부분 가수 분해, 즉 미반응의 가수 분해성기를 남겨도 된다.
- [0275] 가수 분해하여 촉합시킬 때 사용 가능한 가수 분해 촉매로서는, 금속 킬레이트 화합물, 유기산, 무기산, 유기 염기, 무기 염기를 들 수 있다.
- [0276] 가수 분해 촉매로서의 금속 킬레이트 화합물은, 예를 들어 트리에톡시·모노(아세틸아세토네이트)티타늄, 트리-n-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)티타늄, 트리-i-프로폭시·모노(아세틸아세토네이트)티타늄, 트리-n-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티타늄, 트리-sec-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티타늄, 트리-t-부톡시·모노(아세틸아세토네이트)티타늄, 디에톡시·비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 디-n-프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 디-i-프로폭시·비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 디-n-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 디-sec-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 디-t-부톡시·비스(아세틸아세토네이트)티타늄, 모노에톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티타늄, 모노-n-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)티타늄, 모노-i-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이트)티타늄, 모노-n-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티타늄, 모노-sec-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티타늄, 모노-t-부톡시·트리스(아세틸아세토네이트)티타늄, 테트라키스(아세틸아세토네이트)티타늄, 트리에톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티타늄, 트리-n-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)티타늄, 트리-i-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)티타늄, 트리-n-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티타늄,

트리-sec-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티타늄, 트리-t-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)티타늄, 디에톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 디-n-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 디-i-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 디-n-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 디-sec-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 디-t-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노에톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노-n-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노-i-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노-n-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노-sec-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노-t-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 테트라키스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 모노(아세틸아세토네이토)트리스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 비스(아세틸아세토네이토)비스(에틸아세토아세테이트)티타늄, 트리스(아세틸아세토네이토)모노(에틸아세토아세테이트)티타늄 등의 티타늄 킬레이트 화합물; 트리에톡시·모노(아세틸아세토네이토)지르코늄, 트리-n-프로폭시·모노(아세틸아세토네이토)지르코늄, 트리-i-프로폭시·모노(아세틸아세토네이토)지르코늄, 트리-n-부톡시·모노(아세틸아세토네이토)지르코늄, 트리-sec-부톡시·모노(아세틸아세토네이토)지르코늄, 트리-t-부톡시·모노(아세틸아세토네이토)지르코늄, 디에톡시·비스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 디-n-프로폭시·비스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 디-i-프로폭시·비스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 디-n-부톡시·비스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 디-sec-부톡시·비스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 디-t-부톡시·비스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 모노에톡시·트리스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 모노-n-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 모노-i-프로폭시·트리스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 모노-n-부톡시·트리스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 모노-sec-부톡시·트리스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 모노-t-부톡시·트리스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 테트라키스(아세틸아세토네이토)지르코늄, 트리에톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-n-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-i-프로폭시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-n-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-sec-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리-t-부톡시·모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디에톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-n-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-i-프로폭시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-n-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-sec-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 디-t-부톡시·비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노에톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-n-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-i-프로폭시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-n-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-sec-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노-t-부톡시·트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 테트라키스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 모노(아세틸아세토네이토)트리스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 비스(아세틸아세토네이토)비스(에틸아세토아세테이트)지르코늄, 트리스(아세틸아세토네이토)모노(에틸아세토아세테이트)지르코늄 등의 지르코늄 킬레이트 화합물; 트리스(아세틸아세토네이토)알루미늄, 트리스(에틸아세토아세테이트)알루미늄 등의 알루미늄 킬레이트 화합물 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0277] 가수분해 촉매로서의 유기산은, 예를 들어 아세트산, 프로피온산, 부탄산, 펜탄산, 헥산산, 헵탄산, 옥탄산, 노난산, 데칸산, 옥살산, 말레산, 메틸말론산, 아디프산, 세바스산, 갈산, 부티르산, 펠리트산, 아라키돈산, 2-에틸헥산산, 올레산, 스테아르산, 리놀산, 리놀레산, 살리실산, 벤조산, p-아미노벤조산, p-톨루엔설펜산, 벤젠설펜산, 모노클로로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로아세트산, 포름산, 말론산, 설펜산, 프탈산, 푸마르산, 구연산, 주석산 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0278] 가수분해 촉매로서의 무기산은 예를 들어 염산, 질산, 황산, 불산, 인산 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0279] 가수분해 촉매로서의 유기 염기는 예를 들어 피리딘, 피롤, 피페라진, 피롤리딘, 피페리딘, 피콜린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 디메틸 모노에탄올아민, 모노메틸 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디아자비스클로옥탄, 디아자비스클로노난, 디아자비스클로운데센, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드, 테트라프로필암모늄 히드록사이드, 테트라부틸암모늄 히드록사이드, 트리메틸페닐암모늄 히드록사이드, 벤질트리메틸암모늄 히드록사이드, 벤질트리메틸암모늄 히드록사이드 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0280] 가수분해 촉매로서의 무기 염기는 예를 들어 암모니아, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 바륨, 수산화 칼슘 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0281] 이들 촉매 중, 금속 킬레이트 화합물, 유기산, 무기산이 바람직하며, 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0282] 그 중에서도, 본 발명에서는 가수 분해 촉매로서 질산을 적절하게 사용할 수 있다. 질산을 사용함으로써, 가수 분해 및 축합 후의 반응 용액의 보존 안정성을 향상시킬 수 있으며, 특히, 가수 분해 촉합물 분자량 변화를 억제할 수 있다. 액 중의 가수 분해 촉합물 안정성은 용액의 pH에 의존하는 것이 알려져 있다. 예의 검토한 결과, 질산을 적량 사용함으로써, 용액의 pH가 안정 영역이 되는 것이 밝혀졌다.

[0283] 가수 분해 및 축합을 할 때, 용매로서 유기 용매를 사용해도 되며, 그의 구체예로서는, 예를 들면 n-펜탄, i-펜탄, n-헥산, i-헥산, n-헵탄, i-헵탄, 2,2,4-트리메틸펜탄, n-옥탄, i-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠, 메틸에틸벤젠, n-프로필벤젠, i-프로필벤젠, 디에틸벤젠, i-부틸벤젠, 트리에틸벤젠, 디-i-프로필벤젠, n-아밀 나프탈렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 메탄올, 에탄올, n-프로판올, i-프로판올, n-부탄올, i-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, n-펜탄올, i-펜탄올, 2-메틸부탄올, sec-펜탄올, t-펜탄올, 3-메톡시부탄올, n-헥산올, 2-메틸헵탄올, sec-헥산올, 2-에틸부탄올, n-헵탄올, sec-헵탄올, 3-헵탄올, n-옥탄올, 2-에틸헥산올, sec-옥탄올, n-노닐 알코올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, n-데칸올, sec-운데실 알코올, 트리메틸노닐 알코올, sec-테트라데실 알코올, sec-헵타데실 알코올, 페놀, 시클로헥산올, 메틸시클로헥산올, 3,3,5-트리메틸시클로헥산올, 벤질 알코올, 페닐 메틸 카비놀, 디아세톤 알코올, 크레졸 등의 모노알코올계 용매; 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-부틸렌 글리콜, 2,4-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 2,5-헥산디올, 2,4-헵탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 글리세린 등의 다가 알코올계 용매; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸-n-프로필 케톤, 메틸-n-부틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸-i-부틸 케톤, 메틸-n-펜틸 케톤, 에틸-n-부틸 케톤, 메틸-n-헥실 케톤, 디-i-부틸 케톤, 트리메틸노논, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논, 2,4-펜탄디온, 아세토닐아세톤, 디아세톤 알코올, 아세토페논, 퀘논 등의 케톤계 용매; 에틸 에테르, i-프로필 에테르, n-부틸 에테르, n-헥실 에테르, 2-에틸헥실 에테르, 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 디옥솔란, 4-메틸 디옥솔란, 디옥산, 디메틸 디옥산, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-n-헥실 에테르, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노-2-에틸부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노-n-헥실 에테르, 에톡시 트리글리콜, 테트라에틸렌 글리콜 디-n-부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(1-메톡시-2-프로판올), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르(1-에톡시-2-프로판올), 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(1-메톡시-2-프로판올 모노아세테이트), 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매; 디에틸 카보네이트, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 아세트산 sec-부틸, 아세트산 n-펜틸, 아세트산 sec-펜틸, 아세트산 3-메톡시부틸, 아세트산 메틸펜틸, 아세트산 2-에틸부틸, 아세트산 2-에틸헥실, 아세트산 벤질, 아세트산 시클로헥실, 아세트산 메틸시클로헥실, 아세트산 n-노닐, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 아세트산 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 아세트산 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 아세트산 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 아세트산 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 아세트산 디에틸렌 글리콜 모노-n-부틸 에테르, 아세트산 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 아세트산 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 아세트산 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 아세트산 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 아세트산 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 아세트산 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디아세트산 글리콜, 아세트산 메톡시 트리글리콜, 프로피온산 에틸, 프로피온산 n-부틸, 프로피온산 i-아밀, 옥살산 디에틸, 옥살산 디-n-부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 락트산 n-부틸, 락트산 n-아밀, 말론산 디에틸, 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸 등의 에스테르계 용매; N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 함질소계 용매; 황화 디메틸, 황화 디에틸, 티오펜, 테트라하이드로티오펜, 디메틸 설폭사이드, 설포란, 1,3-프로판 설통 등의 함황계 용매 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다. 이들 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

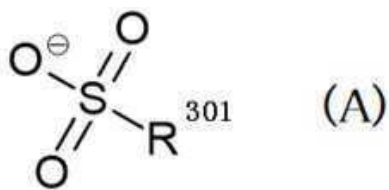
[0284] 가수 분해 및 축합 반응의 종료 후, 반응 용액을 그대로 또는 희석 혹은 농축하고, 이를 중화하고, 이온 교환 수지를 사용하여 처리함으로써, 가수 분해 및 축합에 사용한 산이나 염기 등의 가수 분해 촉매를 제거할 수 있다. 또한, 이러한 처리 전 또는 후에, 감압 증류 등에 의해 반응 용액으로부터 부생성물인 알코올이나 물, 사용한 가수 분해 촉매 등을 제거할 수 있다.

- [0285] 이와 같이 하여 얻어진 가수 분해 축합물(이하, 폴리실록산이라고도 칭한다)은 유기 용매 중에 용해해 있는 폴리실록산 바니시의 형태로 얻어지며, 이를 그대로 후술하는 레지스트 하층막 형성용 조성물로서 이용할 수 있다. 얻어진 폴리실록산 바니시는 용매 치환해도 되고, 또한, 적절한 용매로 희석해도 된다. 덧붙여, 얻어진 폴리실록산 바니시는, 그의 보존 안정성이 나쁘지 않으면, 유기 용매를 증류 제거하여, 고형분 농도 100%로 해도 된다.
- [0286] 상기 폴리실록산 바니시의 용매 치환이나 희석 등에 사용하는 유기 용매는 가수 분해성 실란 혼합물의 가수 분해 및 축합 반응에 이용한 유기 용매와 동일해도 상이해도 된다. 이 희석용 용매는 특별히 한정되지 않으며, 1종으로도 2종 이상으로도 임의로 선택하여 사용할 수 있다.
- [0287] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물(폴리실록산) 외에, 용매나, 양이온  $AX^+$  및 음이온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 가지는 특정의 첨가제(화합물 A)나, 기타 성분을 포함할 수 있다.
- [0288] <용매>
- [0289] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 사용되는 용매는, 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 고형분을 용해할 수 있는 용매이면 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- [0290] 이러한 용매는, 상기의 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물이나 특정의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분을 용해하는 한 제한되는 것은 아니다.
- [0291] 그 구체예로서는, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(1-메톡시-2-프로판올), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르(1-에톡시-2-프로판올), 메틸 이소부틸 카비놀, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(1-메톡시-2-프로판올 모노아세테이트), 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논, 2-히드록시프로피온산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디프로필 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 디프로필 에테르, 프로필렌 글리콜 디부틸 에테르, 락트산 에틸, 락트산 프로필, 락트산 이소프로필, 락트산 부틸, 락트산 이소부틸, 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 프로필, 포름산 이소프로필, 포름산 부틸, 포름산 이소부틸, 포름산 아밀, 포름산 이소아밀, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 아밀, 아세트산 이소아밀, 아세트산 헥실, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 프로피온산 이소프로필, 프로피온산 부틸, 프로피온산 이소부틸, 부티르산 메틸, 부티르산 에틸, 부티르산 프로필, 부티르산 이소프로필, 부티르산 부틸, 부티르산 이소부틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-히드록시-3-메틸부티르산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메톡시프로필 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 부티레이트, 아세토아세트산 메틸, 톨루엔, 크실렌, 메틸 에틸 케톤, 메틸프로필 케톤, 메틸 부틸 케톤, 2-헵타논, 3-헵타논, 4-헵타논, 시클로헥사논, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 4-메틸-2-펜탄올,  $\gamma$ -부티로락톤 등을 들 수 있으며, 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0292] 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 용매로서 물을 함유하고 있어도 된다. 용매로서 물을 포함하는 경우, 그 함유량은 당해 조성물이 포함하는 용매의 합계 질량에 대해, 예를 들어 30질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 15질량% 이하로 할 수 있다.
- [0293] <특정의 첨가제(화합물 A)>
- [0294] 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물(폴리실록산)을 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물에, 추

가로 양이온  $AX^+$  및 음이온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 가지는 특정의 첨가제(화합물 A)를 함유시키는 것에 의해, 알칼리성 용액(염기성 약액)에 대하여 보다 뛰어난 가용성을 나타내는 레지스트 하층막을 형성할 수 있다.

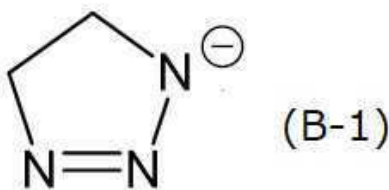
- [0295] 특정의 첨가제(화합물 A)란, 양이온  $AX^+$  및 음이온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 갖고, 음이온의 분자량이 65 이상인 화합물이다.
- [0296] 특정의 첨가제(화합물 A)에 있어서, 「양이온」이란, 정전하를 가지는 원자, 또는 정전하를 가지는 원자단을 의미하고, 「음이온」이란, 부정하를 가지는 원자, 또는 부정하를 가지는 원자단을 의미한다.
- [0297] 특정의 첨가제(화합물 A)를 레지스트 하층막 형성용 조성물에 함유시킴으로써, 레지스트 하층막에 있어서의 알칼리성 용액(염기성 약액)에 대한 가용성이 커지는 것은, 특정의 첨가제(화합물 A)에 있어서의 음이온 종(種)이 가수분해 축합물(폴리머)의 사이에 존재하는 것에 의해서, 가수분해 축합물이 가교하는 결합을 저해하거나, 음이온 종 자체가 결합하여 캡핑하는 것에 의해, 3 차원 가교로 진행하지 않기 때문은 아닐까라고 추측하고 있다.
- [0298] 음이온  $AZ^-$ 의 분자량은, 축합 역제의 관점으로부터, 65 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 드라이 에칭 내성 유지의 관점으로부터, 500 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0299] <<음이온  $AZ^-$ >>
- [0300] 화합물 A에 있어서, 음이온  $AZ^-$ 는, 양이온  $AX^+$ 의 분자 외에 존재하고 있어도 분자 내에 존재해도 된다.
- [0301] 「음이온  $AZ^-$ 가 양이온  $AX^+$ 의 분자 외에 존재하고 있다」란, 음이온  $AZ^-$ 가, 양이온  $AX^+$ 와 공유 결합을 통해서 결합하고 있지 않고, 양이온  $AX^+$ 와는 독립한 구조 단위로서 존재하고 있는 상태를 말한다. 상기와 같은 화합물 A의 형태로서는, 예를 들면, 염을 들 수 있다. 이하, 양이온의 분자 외에 존재하는 음이온을 짝(對)음이온이라고도 한다.
- [0302] 또한, 화합물 A에 있어서, 음이온  $AZ^-$ 는, 양이온  $AX^+$ 와 공유 결합을 통해서 결합하고 있어도 된다. 즉, 화합물 A의 형태는, 분자 내 염(양쪽성 이온이라고도 한다.)이어도 된다.
- [0303] 음이온  $AZ^-$ 의 종류는, 상기 음이온의 분자량이 65 이상이라고 하는 조건을 만족시키면 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 하기 (A)~(E)로 나타내는 화학 구조를 가지는 음이온을 들 수 있다.

**화학식 34**



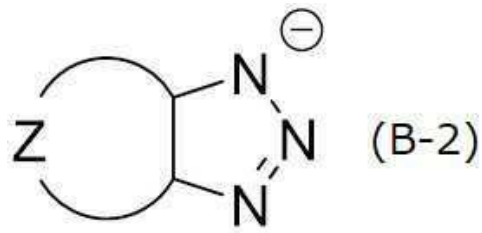
[0304]

**화학식 35**



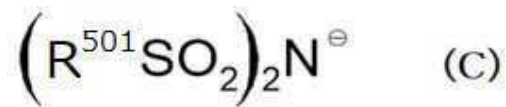
[0305]

화학식 36



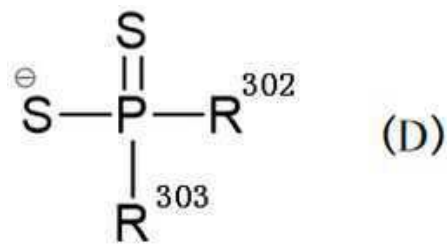
[0306]

화학식 37



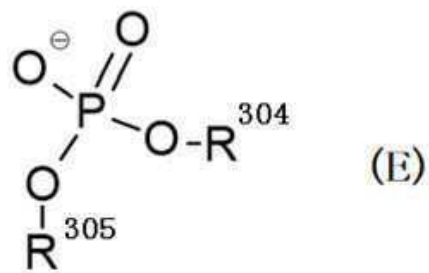
[0307]

화학식 38



[0308]

화학식 39



[0309]

[0310] 식(A)~(E) 중, R<sup>301</sup>은, 치환되어 있어도 되는 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아릴기, 치환되어 있어도 되는 할로젠화 알킬기, 치환되어 있어도 되는 아랄킬기, 혹은 에스테르 결합(-C(=O)-O- 또는 -O-C(=O)-)를 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 나타내고,

[0311] Z는, 방향족환, 환상 알칸, 또는 비방향족환의 환상 알켄을 나타내고,

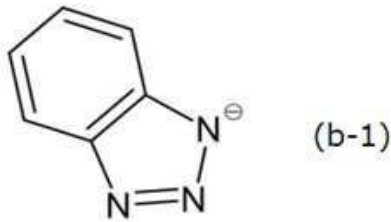
[0312] R<sup>501</sup>은, 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 나타내고,

[0313] R<sup>302</sup>와 R<sup>303</sup>은, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타내고,

[0314] R<sup>304</sup>와 R<sup>305</sup>는, 서로 독립적으로, 알킬기를 나타낸다.

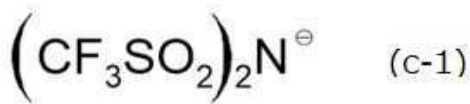
- [0315] 상기 알킬기, 아릴기, 할로겐화 알킬기, 아랄킬기의 구체예로서는 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다. 상기 알킬기 등으로 치환되어 있어도 되는 치환기의 구체예로서도, 상술한 것과 같은 것이 들 수 있다.
- [0316] 특정의 첨가제(화합물 A)로서는, 예를 들면, 상기 식(A)로 나타내는 설펜산 음이온을 가지는 화합물을 들 수 있다.
- [0317] 상기 식(A)로 나타내는 설펜산 음이온을 가지는 화합물로서는, 식(A)로 나타내는 음이온을 분자 외에 가지는 화합물뿐만 아니라, 라우릴 설펜 베타인이나 미리스틸 설펜 베타인 등의 설펜 베타인과 같이, 식(A)로 나타내는 음이온을 분자 내에 가지는 화합물이어도 된다(하기 (Add-6), (Add-7)의 화합물 참조).
- [0318] 특정의 첨가제(화합물 A)로서는, 예를 들면, 상기 식(B-1) 또는 상기 식(B-2)로 나타내는 트리아졸 골격을 포함하는 음이온을 가지는 화합물을 들 수 있다.
- [0319] 식(B-2) 중, Z는, 탄소 원자수 1~6의 방향족환, 환상 알칸, 또는 비방향족환의 환상 알켄을 나타낸다.
- [0320] 특정의 첨가제(화합물 A)로서, 식(B-2)로 나타내는 음이온을 가지는 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 식(B-2) 중, Z는 방향족환인 것이 바람직하다. 즉, 특정의 첨가제(화합물 A)가 바람직한 실시 형태로서, 예를 들면, 하기 (b-1)로 나타내는 벤조트리아졸 골격을 포함하는 음이온을 가지는 화합물을 들 수 있다.

**화학식 40**



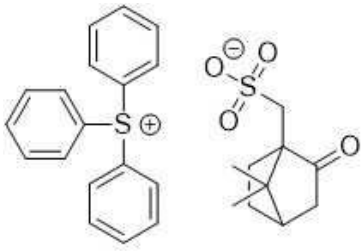
- [0321]
- [0322] 특정의 첨가제(화합물 A)로서는, 예를 들면, 상기 식(C)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0323] 식(C) 중, R<sup>501</sup>은, 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 상기 알킬기의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 플루오로알킬기, 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0324] 그 중에서도 R<sup>501</sup>은, CF<sub>3</sub>기나 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>기인 것이 바람직하다. 특히 특정의 첨가제(화합물 A)로서는, 예를 들면, 하기 (c-1)로 나타내는 비스(트리플루오로메탄 설펜닐) 이미드의 음이온을 가지는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

**화학식 41**



- [0325]
- [0326] 특정의 첨가제(화합물 A)로서는, 예를 들면, 상기 식(D)로 나타내는 티오인산 음이온을 가지는 화합물을 들 수 있다.
- [0327] 특정의 첨가제(화합물 A)로서는, 예를 들면, 상기 식(E)로 나타내는 인산 음이온을 가지는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0328] 특정의 첨가제(화합물 A)의 구체예로서, 하기 식(Add-1)~(Add-11)로 나타내는 화합물 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

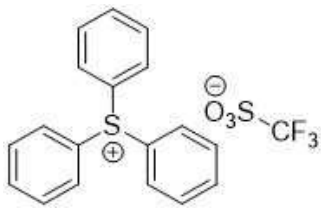
화학식 42



[0329]

[0330] . . . (Add-1)

화학식 43



[0331]

[0332] . . . (Add-2)

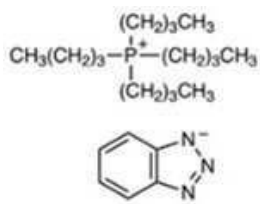
화학식 44



[0333]

[0334] . . . (Add-3)

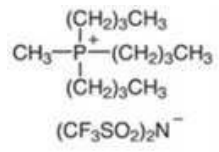
화학식 45



[0335]

[0336] . . . (Add-4)

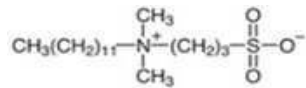
**화학식 46**



[0337]

[0338] . . . (Add-5)

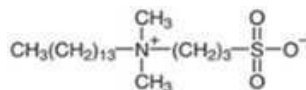
**화학식 47**



[0339]

[0340] . . . (Add-6)

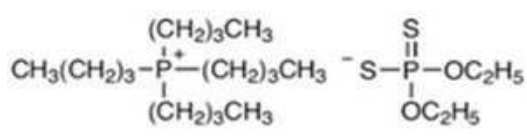
**화학식 48**



[0341]

[0342] . . . (Add-7)

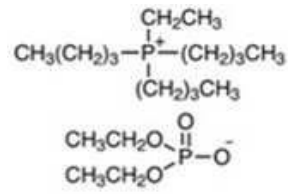
**화학식 49**



[0343]

[0344] . . . (Add-8)

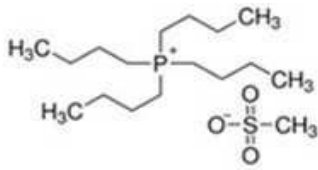
**화학식 50**



[0345]

[0346] . . . (Add-9)

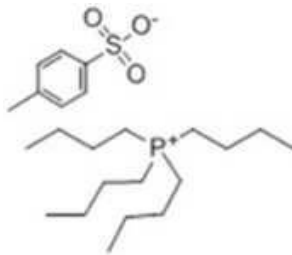
화학식 51



[0347]

[0348] . . . (Add-10)

화학식 52



[0349]

[0350] . . . (Add-11)

[0351] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물이, 특정의 첨가제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 레지스트 하층막 형성용 조성물 100 질량부에 대하여 1~30 질량부로 할 수 있다.

[0352] <기타 성분(기타 첨가제)>

[0353] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물에는, 조성물의 용도에 따라서, 상기 특정의 첨가제 이외의 기타 성분인 첨가제(기타 첨가제라고도 한다)를 여러 가지 배합 가능하다.

[0354] 레지스트 하층막 형성용 조성물에 배합할 수 있는 기타 성분(기타 첨가제)으로서, 예를 들면, 경화 촉매(암모늄염, 포스핀류, 포스포늄염, 설포늄염, 질소 함유 실란 화합물 등), 가교제, 가교 촉매, 안정화제(유기산, 물, 알코올 등), 유기 폴리머 화합물, 산 발생제, 계면활성제(비이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제, UV 경화형 계면활성제 등), pH 조정제, 레올로지 조정제, 접착 보조제 등, 레지스트 하층막이나 반사 방지막, 패턴 반전용막 등, 반도체 장치의 제조에 사용될 수 있는 각종 막을 형성하는 재료(조성물)에 배합되는 공지의 첨가제를 들 수 있다.

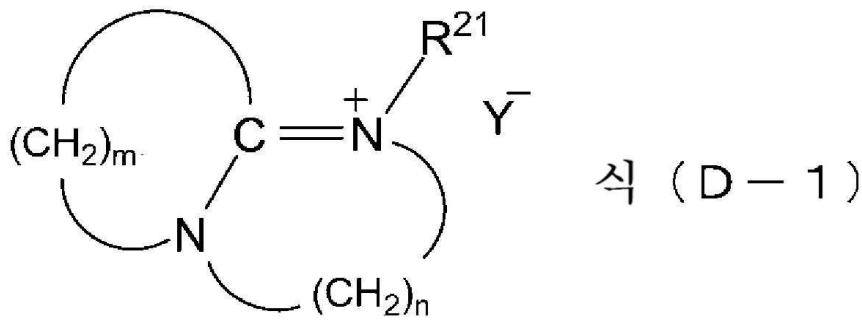
[0355] 또한, 이하에 각종 첨가제를 예시하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0356] <<경화 촉매>>

[0357] 상기 경화 촉매로서는, 암모늄염, 포스핀류, 포스포늄염, 설포늄염 등을 사용할 수 있다. 아울러, 경화 촉매로서 기재한 하기 염류는 염의 형태로 첨가해도 되고, 상기 조성물 중에서 염을 형성하는 것(첨가 시에는 별도 화합물로서 첨가되고, 계(系) 내에서 염을 형성하는 것)의 어느 것이어도 된다.

[0358] 상기 암모늄염으로서, 식(D-1):

화학식 53



[0359]

[0360] (식 중, m은 2~11, n은 2~3의 정수를, R<sup>21</sup>은 알킬기 또는 아릴기를, Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타낸다.)로 표시되는 구조를 갖는 제4급 암모늄염,

[0361] 식 (D-2):

화학식 54

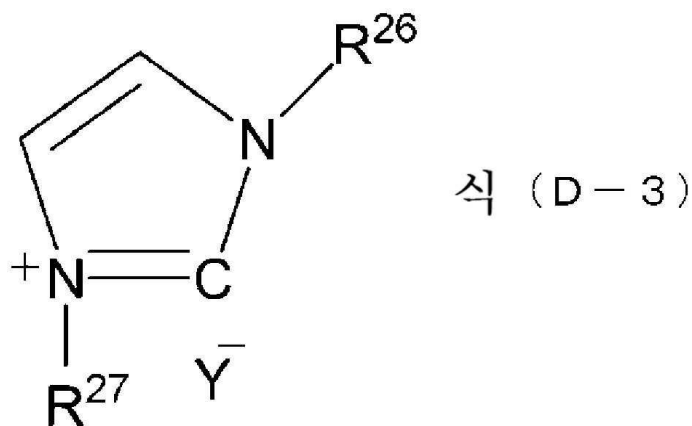


[0362]

[0363] (식 중, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> 및 R<sup>25</sup>는 알킬기 또는 아릴기를, N은 질소 원자를, Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타내고, 또한 R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> 및 R<sup>25</sup>는 각각 C-N결합에 의해 질소 원자와 결합되어 있는 것이다)로 나타내는 구조를 가지는 제4급 암모늄염,

[0364] 식(D-3):

화학식 55

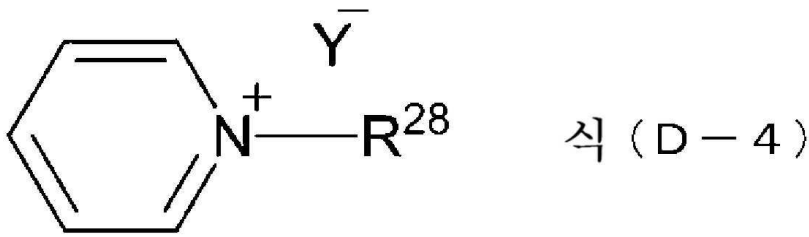


[0365]

[0366] (식 중, R<sup>26</sup> 및 R<sup>27</sup>은 알킬기 또는 아릴기를, N은 질소 원자를, Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타내다)로 나타내는 구조를 가지는 제4급 암모늄염,

[0367] 식(D-4):

화학식 56

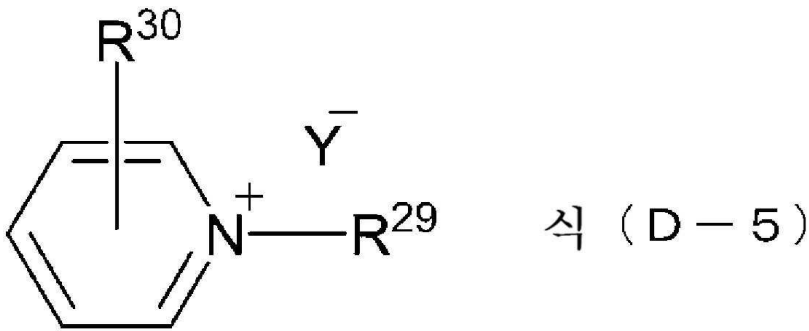


[0368]

[0369] (식 중, R<sup>28</sup>은 알킬기 또는 아릴기를, N은 질소 원자를, Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타내다)으로 나타내는 구조를 가지는 제4급 암모늄염,

[0370] 식(D-5):

화학식 57

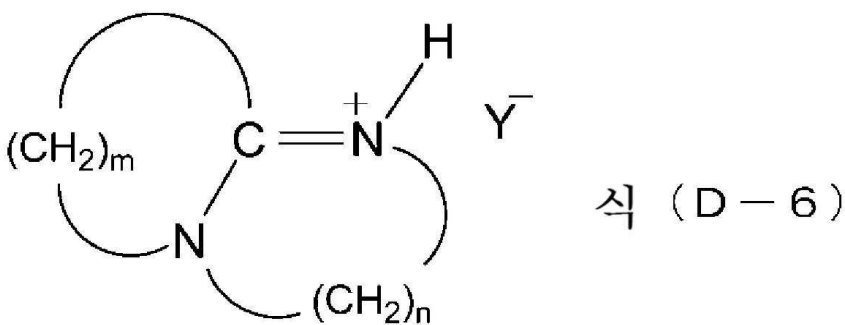


[0371]

[0372] (식 중, R<sup>29</sup> 및 R<sup>30</sup>은 알킬기 또는 아릴기를, N은 질소 원자를, Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타내다)으로 나타내는 구조를 가지는 제4급 암모늄염,

[0373] 식(D-6):

화학식 58



[0374]

[0375] (식 중, m은 2~11, n은 2~3의 정수를, H는 수소 원자를, N은 질소 원자를, Y<sup>-</sup>는 음이온을 나타내다)으로 나타내는 구조를 가지는 제3급 암모늄염을 들 수 있다.

[0376] 또한, 상기 포스포늄염으로서, 식(D-7):

화학식 59



[0377]

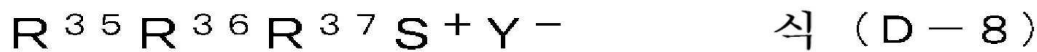
[0378]

(식 중,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ , 및  $R^{34}$ 는 알킬기 또는 아릴기를, P는 인 원자를,  $Y^-$ 는 음이온을 나타내고, 또한  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ , 및  $R^{34}$ 는 각각 C-P결합에 의해 인 원자와 결합되어 있는 것이다)로 나타내는 제4급 포스포늄염을 들 수 있다.

[0379]

또한, 상기 설포늄염으로서는, 식(D-8):

화학식 60



[0380]

[0381]

(식 중,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ , 및  $R^{37}$ 는 알킬기 또는 아릴기를, S는 황 원자를,  $Y^-$ 는 음이온을 나타내고, 또한  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ , 및  $R^{37}$ 는 각각 C-S결합에 의해 황 원자와 결합되어 있는 것이다)으로 나타내는 제3급 설포늄염을 들 수 있다.

[0382]

상기의 식 (D-1)의 화합물은 아민으로부터 유도되는 제4급 암모늄염이며, m은 2~11, n은 2~3의 정수를 나타낸다. 이 제4급 암모늄염의  $R^{21}$ 은 탄소 원자수 1~18, 바람직하게는 2~10의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기를 나타내며, 예를 들어 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 직쇄 알킬기나, 벤질기, 시클로헥실기, 시클로헥실메틸기, 디시클로펜타디에닐기 등을 들 수 있다. 또한 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다.

[0383]

상기의 식 (D-2)의 화합물은  $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+Y^-$ 로 표시되는 제4급 암모늄염이다. 이 제4급 암모늄염의  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  및  $R^{25}$ 는 탄소 원자수 1~18의 알킬기 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이다. 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다. 이 제4급 암모늄염은 시판품으로 입수하는 것이 가능하며, 예를 들어 테트라메틸암모늄 아세테이트, 테트라부틸암모늄 아세테이트, 염화 트리에틸벤질암모늄, 브롬화 트리에틸벤질암모늄, 염화 트리옥틸메틸암모늄, 염화 트리부틸벤질암모늄, 염화 트리메틸벤질암모늄 등이 예시된다.

[0384]

상기의 식 (D-3)의 화합물은 1-치환 이미다졸로부터 유도되는 제4급 암모늄염이며,  $R^{26}$  및  $R^{27}$ 의 탄소 원자수는 1~18이고,  $R^{26}$  및  $R^{27}$ 의 탄소 원자수의 총합이 7 이상인 것이 바람직하다. 예를 들어  $R^{26}$ 은 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 벤질기를,  $R^{27}$ 은 벤질기, 옥틸기, 옥타데실기를 예시할 수 있다. 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다. 이 화합물은 시판품으로 입수할 수도 있는데, 예를 들어 1-메틸이미다졸, 1-벤질이미다졸 등의 이미다졸계 화합물과, 브롬화 벤질, 브롬화 메틸 등의 할로겐화 알킬이나 할로겐화 아릴을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0385]

상기의 식 (D-4)의 화합물은 피리딘으로부터 유도되는 제4급 암모늄염이며,  $R^{28}$ 은 탄소 원자수 1~18, 바람직하게는 탄소 원자수 4~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이고, 예를 들어 부틸기, 옥틸기, 벤질기, 라우릴기를 예시할 수 있다. 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다. 이 화합물은 시판품

으로서 입수할 수도 있는데, 예를 들어 피리딘과, 염화 라우릴, 염화 벤질, 브롬화 벤질, 브롬화 메틸, 브롬화 옥틸 등의 할로겐화 알킬, 또는 할로겐화 아릴을 반응시켜 제조할 수 있다. 이 화합물은 예를 들어 염화 N-라우릴피리디늄, 브롬화 N-벤질피리디늄 등을 예시할 수 있다.

[0386] 상기의 식 (D-5)의 화합물은 피롤린 등으로 대표되는 치환 피리딘으로부터 유도되는 제4급 암모늄염이며,  $R^{29}$ 는 탄소 원자수 1~18, 바람직하게는 탄소 원자수 4~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이고, 예를 들어 메틸기, 옥틸기, 라우릴기, 벤질기 등을 예시할 수 있다.  $R^{30}$ 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이며, 예를 들어 피롤린으로부터 유도되는 제4급 암모늄인 경우에는,  $R^{30}$ 은 메틸기이다. 음이온 ( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다. 이 화합물은 시판품으로서 입수할 수도 있는데, 예를 들어 피롤린 등의 치환 피리딘과, 브롬화 메틸, 브롬화 옥틸, 염화 라우릴, 염화 벤질, 브롬화 벤질 등의 할로겐화 알킬, 또는 할로겐화 아릴을 반응시켜 제조할 수 있다. 이 화합물은 예를 들어 N-벤질피롤리늄 클로라이드, N-벤질피롤리늄 브로마이드, N-라우릴피롤리늄 클로라이드 등을 예시할 수 있다.

[0387] 상기의 식 (D-6)의 화합물은 아민으로부터 유도되는 제3급 암모늄염이며, m은 2~11, n은 2~3의 정수를 나타낸다. 또한 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다. 본 화합물은 아민과 카복실산이나 페놀 등의 약산과의 반응에 의해 제조할 수 있다. 카복실산으로서는 포름산이나 아세트산을 들 수 있으며, 포름산을 사용한 경우에는, 음이온( $Y^-$ )은 ( $HCOO^-$ )이고, 아세트산을 사용한 경우에는, 음이온( $Y^-$ )은 ( $CH_3COO^-$ )이다. 또한 페놀을 사용한 경우에는, 음이온( $Y^-$ )은 ( $C_6H_5O^-$ )이다.

[0388] 상기의 식 (D-7)의 화합물은  $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}PY^+$ 의 구조를 갖는 제4급 포스포늄염이다.  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$  및  $R^{34}$ 는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이며, 바람직하게는  $R^{31}$ ~ $R^{34}$ 의 4개의 치환기의 내에서 3개가 페닐기 또는 치환된 페닐기이고, 예를 들어 페닐기나 톨릴기를 예시할 수 있으며, 또한 나머지 하나는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 탄소 원자수 6~18의 아릴기이다. 또한 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ) 등의 산기를 들 수 있다. 이 화합물은 시판품으로서 입수하는 것이 가능하며, 예를 들어 할로겐화 테트라 n-부틸포스포늄, 할로겐화 테트라 n-프로필포스포늄 등의 할로겐화 테트라알킬포스포늄, 할로겐화 트리에틸벤질포스포늄 등의 할로겐화 트리알킬벤질포스포늄, 할로겐화 트리페닐메틸포스포늄, 할로겐화 트리페닐에틸포스포늄 등의 할로겐화 트리페닐모노알킬포스포늄, 할로겐화 트리페닐벤질포스포늄, 할로겐화 테트라페닐포스포늄, 할로겐화 트리톨릴모노아릴포스포늄, 혹은 할로겐화 트리톨릴모노알킬포스포늄(이상, 할로겐 원자는 염소 원자 또는 브롬 원자)을 들 수 있다. 특히, 할로겐화 트리페닐메틸포스포늄, 할로겐화 트리페닐에틸포스포늄 등의 할로겐화 트리페닐모노알킬포스포늄, 할로겐화 트리페닐벤질포스포늄 등의 할로겐화 트리페닐모노아릴포스포늄, 할로겐화 트리톨릴모노페닐포스포늄 등의 할로겐화 트리톨릴모노아릴포스포늄이나, 할로겐화 트리톨릴모노메틸포스포늄 등의 할로겐화 트리톨릴모노알킬포스포늄(할로겐 원자는 염소 원자 또는 브롬 원자)이 바람직하다.

[0389] 또한, 포스핀류로서는, 메틸포스핀, 에틸포스핀, 프로필포스핀, 이소프로필포스핀, 이소부틸포스핀, 페닐포스핀 등의 제1 포스핀, 디메틸포스핀, 디에틸포스핀, 디이소프로필포스핀, 디이소아밀포스핀, 디페닐포스핀 등의 제2 포스핀, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 디메틸페닐포스핀 등의 제3 포스핀을 들 수 있다.

[0390] 상기의 식 (D-8)의 화합물은  $R^{35}R^{36}R^{37}SY^+$ 의 구조를 갖는 제3급 설포늄염이다.  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  및  $R^{37}$ 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이며, 바람직하게는  $R^{35}$ ~ $R^{37}$ 의 3개의 치환기의 내에서 2개가 페닐기 또는 치환된 페닐기이고, 예를 들어 페닐기나 톨릴기를 예시할 수 있으며, 또한 나머지 하나는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 6~18의 아릴기이다. 또한 음이온( $Y^-$ )은 염소 이온( $Cl^-$ ), 브롬 이온( $Br^-$ ), 요오드 이온( $I^-$ ) 등의 할로겐화물 이온이나, 카복실레이트( $-COO^-$ ), 설포나토( $-SO_3^-$ ), 알코올레이트( $-O^-$ ), 말레산 음이

온, 질산 음이온 등의 산기를 들 수 있다. 이 화합물은 시판품으로서 입수하는 것이 가능하며, 예를 들어 할로겐화 트리 n-부틸설포늄, 할로겐화 트리 n-프로필설포늄 등의 할로겐화 트리알킬설포늄, 할로겐화 디에틸벤질설포늄 등의 할로겐화 디알킬벤질설포늄, 할로겐화 디페닐메틸설포늄, 할로겐화 디페닐에틸설포늄 등의 할로겐화 디페닐모노알킬설포늄, 할로겐화 트리페닐설포늄(이상, 할로겐 원자는 염소 원자 또는 브롬 원자), 트리 n-부틸설포늄 카복실레이트, 트리 n-프로필설포늄 카복실레이트 등의 트리알킬설포늄 카복실레이트, 디에틸벤질설포늄 카복실레이트 등의 디알킬벤질설포늄 카복실레이트, 디페닐메틸설포늄 카복실레이트, 디페닐에틸설포늄 카복실레이트 등의 디페닐모노알킬설포늄 카복실레이트, 트리페닐설포늄 카복실레이트를 들 수 있다. 또한, 할로겐화 트리페닐설포늄, 트리페닐설포늄 카복실레이트를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0391] 또한, 경화 촉매로서 질소 함유 실란 화합물을 첨가할 수 있다. 질소 함유 실란 화합물로서는 N-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸 등의 이미다졸환 함유 실란 화합물을 들 수 있다.

[0392] 경화 촉매가 사용되는 경우, 폴리실록산 100 질량부에 대하여, 0.01 질량부~10 질량부, 또는 0.01 질량부~5 질량부, 또는 0.01 질량부~3 질량부이다.

[0393] <<안정화제>>

[0394] 상기 안정화제는, 상기 가수 분해성 실란 혼합물의 가수 분해 촉합물의 안정화 등의 목적을 위해 첨가될 수 있으며, 그의 구체예로서 유기산, 물, 알코올 또는 이들의 조합을 첨가할 수 있다.

[0395] 상기 유기산으로서, 예를 들어 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 숙신산, 말레산, 사과산, 주석산, 프탈산, 구연산, 글루타르산, 락트산, 살리실산 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 옥살산, 말레산이 바람직하다. 유기산을 첨가하는 경우, 그의 첨가량은 상기 가수 분해성 실란 혼합물의 가수 분해 촉합물의 질량에 대하여 0.1~5.0질량%이다. 이들 유기산은 pH 조정제로서도 작용할 수 있다.

[0396] 상기 물로서는, 순수, 초순수, 이온 교환수 등을 이용할 수 있으며, 사용하는 경우, 그의 첨가량은, 레지스트 하층막 형성용 조성물 100질량부에 대하여 1질량부~20질량부로 할 수 있다.

[0397] 상기 알코올로서는 도포 후의 가열에 의해 비산(휘발)하기 쉬운 것이 바람직하며, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, i-프로판올, 부탄올 등을 들 수 있다. 알코올을 첨가하는 경우, 그의 첨가량은, 레지스트 하층막 형성용 조성물 100질량부에 대하여 1질량부 ~20질량부로 할 수 있다.

[0398] <<유기 폴리머>>

[0399] 상기 유기 폴리머 화합물은 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물에 첨가함으로써, 상기 조성물로 형성되는 막(레지스트 하층막)의 드라이 에칭 속도(단위 시간당 막 두께의 감소량)나, 또한 감쇠 계수나 굴절률 등을 조정할 수 있다. 상기 유기 폴리머 화합물로서는 특별히 제한은 없으며, 그의 첨가 목적에 따라 다양한 유기 폴리머(축중합 폴리머 및 부가 중합 폴리머) 중으로부터 적절히 선택된다.

[0400] 그의 구체예로서는, 폴리에스테르, 폴리스티렌, 폴리이미드, 아크릴 폴리머, 메타크릴 폴리머, 폴리비닐 에테르, 페놀 노볼락, 나프톨 노볼락, 폴리에테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트 등의 부가 중합 폴리머 및 축중합 폴리머를 들 수 있다.

[0401] 본 발명에서는, 흡광 부위로서 기능하는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 트리아진환, 퀴놀린환, 퀴녹살린환 등의 방향환이나 복소 방향환을 포함하는 유기 폴리머도, 그러한 기능이 필요한 경우에는 적합하게 사용할 수 있다. 그러한 유기 폴리머 화합물의 구체예로서는, 벤질 아크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 나프틸 아크릴레이트, 안트릴 메타크릴레이트, 안트릴메틸 메타크릴레이트, 스티렌, 히드록시스티렌, 벤질 비닐 에테르 및 N-페닐말레이미드 등의 부가 중합성 모노머를 그의 구조 단위로서 포함하는 부가 중합 폴리머나, 페놀 노볼락 및 나프톨 노볼락 등의 축중합 폴리머를 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0402] 유기 폴리머 화합물로서 부가 중합 폴리머가 사용되는 경우, 그의 폴리머 화합물은 단독 중합체, 공중합체의 어느 것이어도 된다.

[0403] 부가 중합 폴리머의 제조에는 부가 중합성 모노머가 사용되는데, 그러한 부가 중합성 모노머의 구체예로서는, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르 화합물, 메타크릴산 에스테르 화합물, 아크릴아미드 화합물, 메타크릴아미드 화합물, 비닐 화합물, 스티렌 화합물, 말레이미드 화합물, 말레산 무수물, 아크릴로니트릴 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0404] 아크릴산 에스테르 화합물의 구체예로서는, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 노말헥실 아크릴레이트, i-

프로필 아크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 안트릴메틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아크릴레이트, 2,2,2-트리클로로에틸 아크릴레이트, 2-브로모에틸 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 아크릴레이트, 5-아크릴로일옥시-6-히드록시노보넨-2-카복실릭-6-락톤, 3-아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 글리시딜 아크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0405] 메타크릴산 에스테르 화합물의 구체예로서는, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 노말헥실 메타크릴레이트, i-프로필 메타크릴레이트, 시클로헥실 메타크릴레이트, 벤질 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 안트릴메틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메타크릴레이트, 2,2,2-트리클로로에틸 메타크릴레이트, 2-브로모에틸 메타크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 2-메톡시에틸 메타크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트, 5-메타크릴로일옥시-6-히드록시노보넨-2-카복실릭-6-락톤, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 글리시딜 메타크릴레이트, 2-페닐에틸 메타크릴레이트, 히드록시페닐 메타크릴레이트, 브로모페닐 메타크릴레이트 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0406] 아크릴아미드 화합물의 구체예로서는, 아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-벤질아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드, N-안트릴아크릴아미드 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0407] 메타크릴아미드 화합물의 구체예로서는, 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N-벤질메타크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, N,N-디메틸메타크릴아미드, N-안트릴메타크릴아미드 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0408] 비닐 화합물의 구체예로서는, 비닐 알코올, 2-히드록시에틸 비닐 에테르, 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 벤질 비닐 에테르, 비닐 아세트산, 비닐 트리메톡시 실란, 2-클로로에틸 비닐 에테르, 2-메톡시에틸 비닐 에테르, 비닐 나프탈렌, 비닐 안트라센 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0409] 스티렌 화합물의 구체예로서는, 스티렌, 히드록시스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 메톡시스티렌, 시아노스티렌, 아세틸스티렌 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0410] 말레이미드 화합물로서는, 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-히드록시에틸말레이미드 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0411] 폴리머로서 축중합 폴리머가 사용되는 경우, 그러한 폴리머로서는, 예를 들어 글리콜 화합물과 디카복실산 화합물과의 축중합 폴리머를 들 수 있다. 글리콜 화합물로서는 디에틸렌 글리콜, 헥사메틸렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 등을 들 수 있다. 디카복실산 화합물로서는, 숙신산, 아디프산, 테레프탈산, 무수 말레산 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어 폴리피로멜리트이미드, 폴리(p-페닐렌 테레프탈아미드), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드를 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0412] 유기 폴리머 화합물이 히드록시기를 포함하는 경우에는, 이 히드록시기는 가수 분해 축합물 등과 가교 반응을 할 수 있다.

[0413] 상기 유기 폴리머 화합물의 중량 평균 분자량은 통상 1,000~1,000,000으로 할 수 있다. 유기 폴리머 화합물을 배합하는 경우, 폴리머로서의 기능의 효과를 충분히 얻으면서, 조성물 중에서의 석출을 억제하는 관점에서, 그의 중량 평균 분자량을 예를 들어 3,000~300,000, 또는 5,000~300,000, 혹은 10,000~200,000 등으로 할 수 있다.

[0414] 이러한 유기 폴리머 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0415] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물이 유기 폴리머 화합물을 포함하는 경우, 그의 함유량은 그의 유기 폴리머 화합물의 기능 등을 고려하여 적절히 정해지기 때문에 한 마디로 규정할 수 없지만, 통상, 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물의 질량에 대하여 1~200질량%의 범위로 할 수 있으며, 조성물 중에서의 석출을 억제하는 관점 등에서, 예를 들어 100질량% 이하, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하로 할 수 있고, 그의 효과를 충분히 얻는 관점 등에서, 예를 들어 5질량% 이상, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상으로 할 수 있다.

- [0416] <<산 발생제>>
- [0417] 산 발생제로서는 열산 발생제나 광산 발생제를 들 수 있으며, 광산 발생제를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0418] 광산 발생제로서는, 오늄염 화합물, 설펜이미드 화합물, 디설폰닐디아조메탄 화합물 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0419] 또한, 열산 발생제로서는, 예를 들어 테트라메틸암모늄 질산염 등을 들 수 있으나, 이것으로 한정되지 않는다.
- [0420] 오늄염 화합물의 구체예로서는, 디페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄설폰네이트, 디페닐요오도늄 노나플루오로노말부탄설폰네이트, 디페닐요오도늄 퍼플루오로노말옥탄설폰네이트, 디페닐요오도늄 캄퍼설폰네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 캄퍼설폰네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 트리플루오로메탄설폰네이트 등의 요오도늄염 화합물, 트리페닐설폰늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설폰늄 노나플루오로노말부탄설폰네이트, 트리페닐설폰늄 캄퍼설폰네이트, 트리페닐설폰늄 트리플루오로메탄설폰네이트, 트리페닐설폰늄 질산염(나이트레이트), 트리페닐설폰늄 트리플루오로 아세트산염, 트리페닐설폰늄 말레산염, 트리페닐설폰늄 클로라이드 등의 설폰늄염 화합물 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0421] 설펜이미드 화합물의 구체예로서는, N-(트리플루오로메탄설폰닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로노말부탄설폰닐옥시)숙신이미드, N-(캄퍼설폰닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메탄설폰닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0422] 디설폰닐디아조메탄 화합물의 구체예로서는, 비스(트리플루오로메틸설폰닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실설폰닐)디아조메탄, 비스(페닐설폰닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설폰닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤젠설폰닐)디아조메탄, 메틸설폰닐-p-톨루엔설폰닐디아조메탄 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0423] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물이 산 발생제를 포함하는 경우, 그의 함유량은 산 발생제의 종류 등을 고려하여 적절히 정해지기 때문에 한 마디로 규정할 수 없지만, 통상, 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 촉합물의 질량에 대하여 0.01~5질량%의 범위이며, 조성물 중에서의 산 발생제의 석출을 억제하는 관점 등에서, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이하이고, 그의 효과를 충분히 얻는 관점 등에서, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상이다.
- [0424] 아울러 산 발생제는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있으며, 또한 광산 발생제와 열산 발생제를 병용해도 된다.
- [0425] <<계면활성제>>
- [0426] 계면활성제는 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물을 기판에 도포했을 때, 핀 홀, 스트레이션 등의 발생을 억제하는데 유효하다. 상기 계면활성제로서는 비이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제, UV 경화형 계면활성제 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴 에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸 에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일 에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀 에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴 에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올리에이트, 소르비탄 트리올리에이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 상품명 에프탑(EFTOP, 등록 상표) EF301, EF303, EF352(미츠비시 머티리얼즈 덴사카세이 가부시키가이샤(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co.,Ltd.)(구 가부시키가이샤 토켄프로덕츠(Tohkem Products Corp.) 제품), 상품명 메가팩(MEGAFACE, 등록 상표) F171, F173, R-08, R-30, R-30N, R-40LM(DIC 가부시키가이샤(DIC Corporation) 제품), 플로라드(fluorad) FC430, FC431(3M 재팬(주) 제품), 상품명 아사히가드(AsahiGuard, 등록 상표) AG710(AGC 가부시키가이샤(AGC Inc.) 제품), 서플론(SURFLON, 등록 상표) S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(AGC 세이미케미칼 가부시키가이샤(AGC Seimi Chemical Co., Ltd.) 제품) 등의 불소계 계면활성제, 및 오가노실록산 폴리머 KP341(신에츠카가쿠 코교 가부시키가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제품) 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0427] 계면활성제는 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.
- [0428] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 상기 가수분해성 실

란 혼합물의 가수분해 축합물의 질량에 대하여 통상 0.0001~5질량%이며, 바람직하게는 0.001~4질량%, 보다 바람직하게는 0.01~3질량%로 할 수 있다.

[0429] <<레올로지 조정제>>

[0430] 상기 레올로지 조정제는 주로 레지스트 하층막 형성용 조성물의 유동성을 향상시켜, 특히 베이킹 공정에서 형성되는 막의 막 두께 균일성의 향상이나, 홀 내부에의 조성물의 충전성을 높이는 목적으로 첨가된다. 구체예로서는, 디메틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, 디-*i*-부틸 프탈레이트, 디헥실 프탈레이트, 부틸 *i*-데실 프탈레이트 등의 프탈산 유도체, 디노말부틸 아디페이트, 디-*i*-부틸 아디페이트, 디-*i*-옥틸 아디페이트, 옥틸데실 아디페이트 등의 아디프산 유도체, 디노말부틸 말레이트, 디에틸 말레이트, 디노닐 말레이트 등의 말레산 유도체, 메틸올리에이트, 부틸 올리에이트, 테트라하이드로푸르푸릴 올리에이트 등의 올레산 유도체, 또는 노말부틸 스테아레이트, 글리세릴 스테아레이트 등의 스테아르산 유도체 등을 들 수 있다.

[0431] 이들 레올로지 조정제가 사용되는 경우, 그 첨가량은 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전(全) 고형분에 대하여 통상 30질량% 미만이다.

[0432] <<접착 보조제>>

[0433] 상기 접착 보조제는 주로 기관 혹은 레지스트와, 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물로 형성되는 막(레지스트 하층막)과의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에서 레지스트의 박리를 억제·방지하는 목적으로 첨가된다. 구체예로서는, 트리메틸클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸비닐에톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 기타 실란류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸, 메르캅토피리미딘 등의 복소환식 화합물이나, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 우레아, 또는 티오우레아 화합물을 들 수 있다.

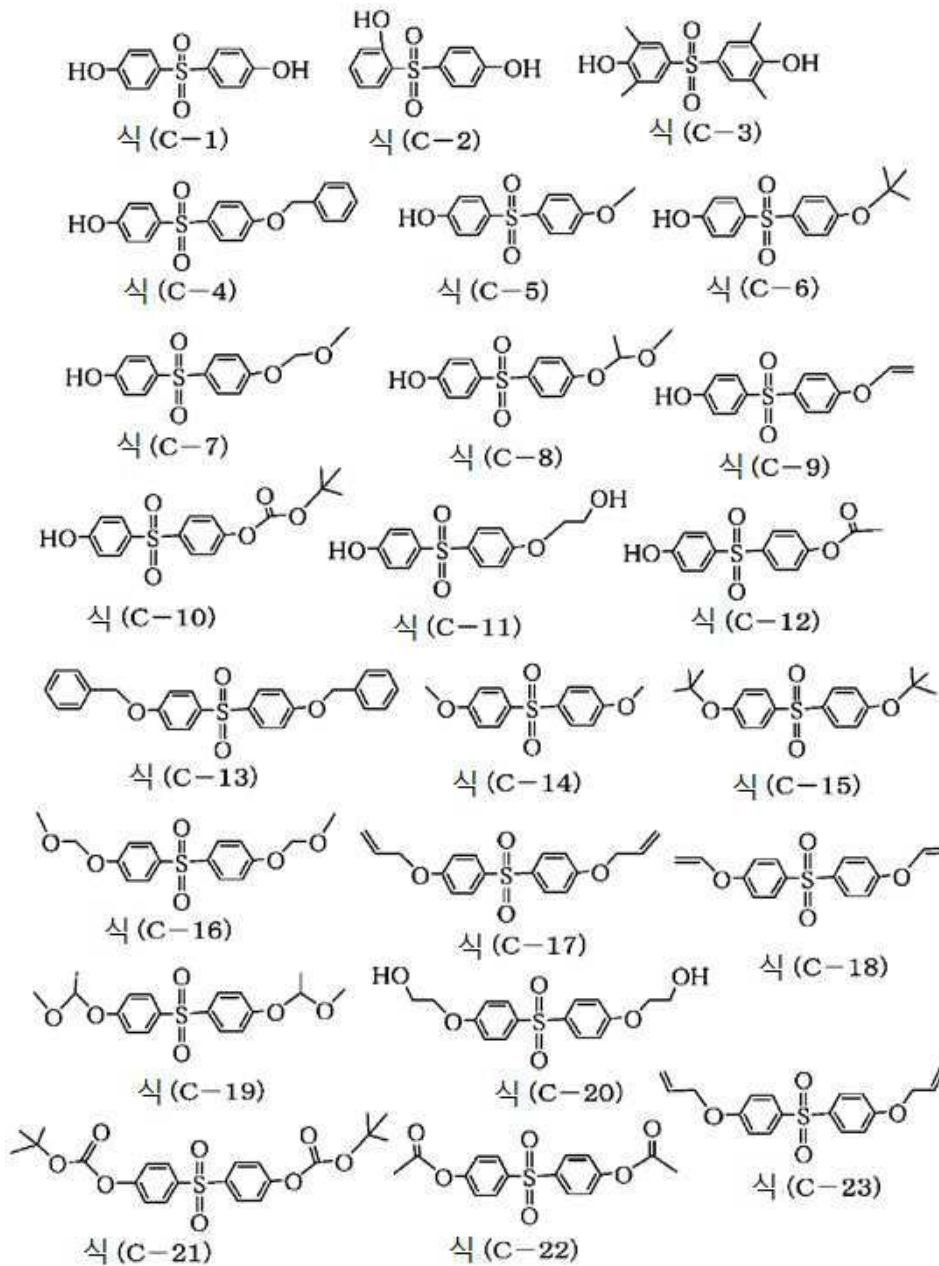
[0434] 이들 접착 보조제가 사용되는 경우, 그 첨가량은 레지스트 하층막 형성용 조성물의 전고형분에 대하여 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만이다.

[0435] <<pH 조정제>>

[0436] 또한, pH 조정제로서, 전술한 <안정화제>로서 든 유기산 등의 카복실산기를 1 또는 2 이상 갖는 산 외, 비스페놀 S, 또는 비스페놀 S 유도체를 첨가할 수 있다. 비스페놀 S, 또는 비스페놀 S 유도체는, 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물의 100질량부에 대하여 0.01~20질량부, 또는 0.01~10질량부, 또는 0.01~5 질량부이다.

[0437] 이하, 비스페놀 S나 비스페놀 S 유도체의 구체예를 들지만, 이들로 한정되지 않는다.

화학식 61



[0438]

[0439]

레지스트 하층막 형성용 조성물에서의 고형분의 농도는 당해 조성물의 전체 질량에 대하여, 예를 들어 0.1~50질량%, 0.1~30질량%, 0.1~25질량%, 0.5~20.0질량%로 할 수 있다. 고형분이란, 당해 조성물의 전(全)성분으로부터 용매 성분을 제외한 성분을 가리킨다.

[0440]

고형분 중의 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물의 함유량은, 통상 20질량%~100질량%이지만, 상술한 본 발명의 효과를 재현성 좋게 얻는 관점 등에서, 그의 하한값은 바람직하게는 50질량%, 보다 바람직하게는 60질량%, 보다 더 바람직하게는 70질량%, 더욱 바람직하게는 80질량%이며, 그의 상한값은 바람직하게는 99질량%이며, 그 나머지를, 후술의 특징의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분으로 할 수 있다.

[0441]

또한, 상기 조성물 중의 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물의 함유량은, 예를 들면 0.5~20.0 질량%로 할 수 있다.

[0442]

또한, 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 바람직하게는 pH 2~5를 갖고, 보다 바람직하게는 pH 3~4를 가진다.

- [0443] 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 상기 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물과, 용매와, 소망에 의해 특 정의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분이 포함되는 경우에는 당해 특 정의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분을 혼합함 으으로써 제조할 수 있다. 이 때, 가수분해 축합물 등을 포함하는 용액을 미리 준비하고, 이 용액을, 용매나 특 정의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분과 혼합해도 된다.
- [0444] 혼합 순서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 가수분해 축합물 등을 포함하는 용액에, 용매를 더하여 혼합하고, 그 혼합물에 특 정의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분을 더해도 되고, 가수분해 축합물 등을 포함하는 용액과, 용매와, 특 정의 첨가제(화합물 A)나 기타 성분을 동시에 혼합해도 된다.
- [0445] 필요하다면, 최후에 또한 용매를 추가로 가하거나, 용매에 비교적 녹기 쉬운 일부 성분을 혼합물 중에 포함시키지 않고 두고, 최후에 그것을 가하거나 해도 되나, 구성 성분의 응집이나 분리를 억제하여, 균일성이 우수한 조성 물을 재현성 좋게 조제하는 관점으로부터, 가수분해 축합물 등이 양호하게 용해한 용액을 미리 준비하고, 이를 사용하여 조성물을 조제하는 것이 바람직하다. 아울러, 가수분해 축합물 등은, 함께 섞여지는 용매의 종류나 양, 기타 성분의 양이나 성질 등에 따라서는, 이들이 섞여질 때에 응집 또는 침전할 가능성이 있는 점에 유의한 다. 또한, 가수분해 축합물 등이 용해한 용액을 사용하여 조성물을 조제하는 경우, 최종적으로 얻어지는 조성 물 중의 가수분해 축합물 등이 소망의 양이 되도록, 가수분해 축합물 등의 용액의 농도나 그의 사용량을 정할 필요가 있는 점에도 유의한다.
- [0446] 조성물의 조제에서, 성분이 분해되거나 변질되지 않는 범위에서 적절히 가열해도 된다.
- [0447] 본 발명에 있어서, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제조하는 도중 단계에서, 또는 모든 성분을 혼합한 후에, 서브마이크로미터 오더의 필터 등을 사용하여 여과해도 된다.
- [0448] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은 리소그래피 공정에 사용되는 레지스트 하층막 형성용 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0449] (제2의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)
- [0450] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물과 양이온  $AX^+$  및 음이 온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 가지는 특 정의 첨가제(화합물 A)를 포함한다.
- [0451] 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물(폴리실록산)을 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물에, 양이온  $AX^+$  및 음이온  $AZ^-$ 를 포함하는 화학 구조를 가지는 특 정의 첨가제(화합물 A)를 함유시키는 것에 의해, 알칼리성 용액(염기성 약액)에 대하여 뛰어난 가용성을 나타내는 레지스트 하층막을 형성할 수 있다.
- [0452] <가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물>
- [0453] 제2의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물에 포함되는 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합 물을 형성하는 가수분해성 실란으로서, 특별히 제한은 없고, 상기 (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층 막 형성용 조성물)의 상기 <가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물>의 란에 기재한 모든 실란 화합물(가수 분해성 실란)이 사용 가능하다. 즉, 식(1)로 나타내는 가수분해성 실란, 식(2)로 나타내는 가수분해성 실란, 식 (3)으로 나타내는 가수분해성 실란, 식(4)로 나타내는 가수분해성 실란, 및 식(5)로 나타내는 가수분해성 실란 의 어느 하나를 포함하고 있어도 되고, 혹은 그들의 식으로 나타내는 가수분해성 실란 이외의 가수분해 실란을 포함하고 있어도 된다.
- [0454] 제2의 태양의 가수분해 축합물과 제1의 태양의 가수분해 축합물의 차이는, 가수분해성 실란 혼합물에 포함되는 가수분해성 실란의 종류가, 제1의 태양에서는 특 정의 가수분해성 실란을 포함하도록 규정되어 있는데 비하여, 제2의 태양에서는 특별히 제한은 없다고 하는 점이다. 특 정의 첨가제(화합물 A)를 레지스트 하층막 형성용 조성 물에 함유시키는 것에 의해, 레지스트 하층막의 알칼리성 용액(염기성 약액)에 대한 가용성을 향상시킬 수 있기 때문에, 제2의 태양에서는, 가수분해성 실란 혼합물에 포함되는 가수분해성 실란의 종류로서는 특별히 제한은 없다. 제2의 태양에서는, 어떤 가수분해성 실란도 사용 가능하다.
- [0455] 제2의 태양에 있어서의 「가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물」로서는, 상기 (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 상기 <가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물>의 란에 기재한, 각종 가 수분해성 실란이 사용 가능하다.
- [0456] <특 정의 첨가제(화합물 A)>

- [0457] 제2의 태양에 있어서의 「특정의 첨가제(화합물 A)」로서는, 상기 (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 상기 <특정의 첨가제(화합물 A)>의 란에 기재했던 대로이다.
- [0458] 제2의 태양의 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서도, 가수분해성 실란 혼합물의 가수분해 축합물(폴리실록산)과 특정의 첨가제(화합물 A) 외에, 용매나, 기타 성분을 포함할 수 있다.
- [0459] <용매>
- [0460] 제2의 태양에 있어서의 「용매」로서는, 상기 (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 상기 <용매>의 란에 기재했던 대로이다.
- [0461] <기타 성분(기타 첨가제)>
- [0462] 제2의 태양에 있어서의 「기타 성분」으로서는, 상기 (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 상기 <기타 성분(기타 첨가제)>의 란에 기재했던 대로이다.
- [0463] 제2의 태양에 있어서의 레지스트 하층막 형성용 조성물의 고형분 농도나 바람직한 pH값, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물의 제조 방법에 대한 설명은, 상기 (제1의 태양의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물)의 란에 기재했던 대로이다.
- [0464] [패턴 형성 방법 및 반도체 장치의 제조 방법]
- [0465] 이하, 본 발명의 일 태양으로서, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용한 패턴 형성 방법, 및 반도체 장치의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0466] 우선, 정밀 집적 회로 소자의 제조에 사용되는 기관[예를 들어, 산화규소막, 질화규소막 또는 산화질화규소막으로 피복된 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기관, 질화규소 기관, 석영 기관, 유리 기관(무-알칼리 유리, 저-알칼리 유리, 결정화 유리를 포함한다.), ITO(인듐 주석 산화물)막이나 IZO(인듐 아연 산화물)막이 형성된 유리 기관, 플라스틱(폴리이미드, PET 등) 기관, 저유전율 재료(low-k 재료) 피복 기관, 플렉시블 기관 등] 위에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포 방법에 의해, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포하고, 그 후, 핫 플레이트 등의 가열 수단을 이용하여 소성함으로써 조성물을 경화물로 하여, 레지스트 하층막을 형성한다. 본 명세서에서 레지스트 하층막이란, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물로 형성되는 막을 말한다.
- [0467] 소성하는 조건으로서, 소성 온도 40℃~400℃, 또는 80℃~250℃, 소성 시간 0.3분간~60분간 중으로부터 적절히 선택된다. 바람직하게는, 소성 온도 150℃~250℃, 소성 시간 0.5분간~2분간이다.
- [0468] 여기서 형성되는 레지스트 하층막의 막 두께로서는, 예를 들어 10 nm~1,000 nm이며, 또는 20 nm~500 nm이고, 또는 50 nm~300 nm이고, 또는 100 nm~200 nm, 또는 10~150 nm이다.
- [0469] 본 발명에서는, 상기 기관 상에 유기 하층막을 형성한 후, 이 상에 상기 레지스트 하층막을 형성한 태양으로 하지만, 경우에 따라 유기 하층막을 마련하지 않는 태양으로 하는 것도 있을 수 있다.
- [0470] 여기서 사용하는 유기 하층막으로서 특별히 제한은 없으며, 지금까지 리소그래피 프로세스에서 관용되고 있는 것 중으로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있다.
- [0471] 기관 위에 유기 하층막, 그 위에 레지스트 하층막, 추가로 그 위에 후술하는 레지스트막을 마련한 태양으로 함으로써, 포토레지스트막의 패턴 폭이 좁아지고, 패턴 무너짐을 방지하기 위해 포토레지스트막을 얇게 피복한 경우에도, 후술하는 적절한 에칭 가스를 선택하는 것에 의해 기관의 가공이 가능해진다. 예를 들어, 포토레지스트막에 대해 충분히 빠른 에칭 속도를 갖는 불소계 가스를 에칭 가스로서 사용하여, 본 발명의 레지스트 하층막의 가공이 가능하며, 또한 본 발명의 레지스트 하층막에 대해 충분히 빠른 에칭 속도를 갖는 산소계 가스를 에칭 가스로서 사용하여, 유기 하층막의 가공이 가능하며, 추가로 유기 하층막에 대해 충분히 빠른 에칭 속도를 갖는 불소계 가스를 에칭 가스로서 사용하여, 기관의 가공을 수행할 수 있다.
- [0472] 아울러, 이 때 사용할 수 있는 기관 및 도포 방법은 상술한 것과 동일한 것을 열거할 수 있다.
- [0473] 그 다음에, 상기 레지스트 하층막 상에, 예를 들어 포토레지스트 재료의 층(레지스트막)이 형성된다. 레지스트막의 형성은 주지의 방법으로, 즉 레지스트 하층막 위에 도포형 레지스트 재료(예를 들면 포토레지스트막 형성용 조성물)를 도포하고 소성하는 것에 의해 수행할 수 있다.
- [0474] 레지스트막의 막 두께는 예를 들어 10 nm~10,000 nm이며, 또는 100 nm~2,000 nm이고, 또는 200 nm~1,000 nm이

고, 또는 30 nm~200 nm이다.

- [0475] 상기 레지스트 하층막 위에 형성되는 레지스트막에 사용되는 포토레지스트 재료로서는, 노광에 사용되는 광(예를 들어, KrF 엑시머 레이저, ArF 엑시머 레이저 등)에 감광하는 것이면 특별히 한정은 되지 않으며, 네거티브형 포토레지스트 재료 및 포지티브형 포토레지스트 재료를 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 노볼락 수지와 1,2-나프토퀴논 디아지드 실폰산 에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트 재료, 산에 의해 분해하여 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트 재료, 산에 의해 분해하여 포토레지스트 재료의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리 가용성 바인더와 광산 발생제로 이루어지는 화학 증폭형 포토레지스트 재료, 및 산에 의해 분해하여 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해하여 포토레지스트 재료의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산 발생제로 이루어진 화학 증폭형 포토레지스트 재료 등이 있다.
- [0476] 시판품으로서 입수 가능한 구체예로서는, 쉬플리(Shipley)사 제품 상품명 APEX-E, 스미토모카가쿠 가부시기가이샤(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 제품 상품명 PAR710, JSR 가부시기가이샤(JSR Corporation) 제품; 상품명 AR2772JN, 및 신에츠키카가쿠코교 가부시기가이샤 제품 상품명 SEPR430 등을 열거할 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다. 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 함불소 원자 폴리머계 포토레지스트 재료를 열거할 수 있다.
- [0477] 또한, 상기 레지스트 하층막 상에 형성되는 레지스트막으로는, 포토레지스트막 대신 전자선 리소그래피용 레지스트막(전자선 레지스트막이라고도 칭한다), 또는 EUV 리소그래피용 레지스트막(EUV 레지스트막이라고도 칭한다)을 사용할 수 있으며, 즉 본 발명의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물은 전자선 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 또는 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용으로서 사용할 수 있다. 특히 EUV 리소그래피용 레지스트 하층막 형성용 조성물로서 적합하다.
- [0478] 상기 전자선 레지스트 재료로서는, 네거티브형 재료, 포지티브형 재료 모두 사용할 수 있다. 그 구체예로서는, 산 발생제와 산에 의해 분해하여 알칼리 용해 속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어진 화학 증폭형 레지스트 재료, 알칼리 가용성 바인더와 산 발생제와 산에 의해 분해하여 레지스트 재료의 알칼리 용해 속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어진 화학 증폭형 레지스트 재료, 산 발생제와 산에 의해 분해하여 알칼리 용해 속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해하여 레지스트 재료의 알칼리 용해 속도를 변화시키는 저분자 화합물로 이루어진 화학 증폭형 레지스트 재료, 전자선에 의해 분해하여 알칼리 용해 속도를 변화시키는 기를 갖는 바인더로 이루어진 비화학 증폭형 레지스트 재료, 전자선에 의해 절단되어 알칼리 용해 속도를 변화시키는 부위를 갖는 바인더로 이루어진 비화학 증폭형 레지스트 재료 등이 있다. 이들 전자선 레지스트 재료를 사용한 경우에도, 조사원을 전자선으로 하여 포토레지스트 재료를 사용한 경우와 동일하게 레지스트막의 패턴을 형성할 수 있다.
- [0479] 또한, 상기 EUV 레지스트 재료로서는, 메타크릴레이트 수지계 레지스트 재료를 이용할 수 있다.
- [0480] 다음으로, 레지스트 하층막의 상층에 형성된 레지스트막에 대해, 소정의 마스크(레티클)를 통해 노광을 수행한다. 노광에는 KrF 엑시머 레이저(파장 248 nm), ArF 엑시머 레이저(파장 193 nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저(파장 157 nm), EUV(파장 13.5 nm), 전자선 등을 사용할 수 있다.
- [0481] 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열(post exposure bake)을 수행할 수도 있다. 노광 후 가열은 가열 온도 70℃~150℃, 가열 시간 0.3분간~10분간으로부터 적절히 선택된 조건으로 수행된다.
- [0482] 그 다음에, 현상액(예를 들어 알칼리 현상액)에 의해 현상이 수행된다. 이로써, 예를 들어 포지티브형 포토레지스트막이 사용된 경우에는, 노광된 부분의 포토레지스트막이 제거되어 포토레지스트막의 패턴이 형성된다.
- [0483] 현상액(알칼리 현상액)으로서, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물의 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화4급 암모늄의 수용액, 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민 수용액 등의 알칼리성 수용액(알칼리 현상액) 등을 예로서 열거할 수 있다. 또한, 이들 현상액에 계면활성제 등을 가할 수도 있다. 현상의 조건으로서, 온도 5~50℃, 시간 10초~600초로부터 적절히 선택된다.
- [0484] 또한 본 발명에서는, 현상액으로서 유기 용제를 사용할 수 있으며, 노광 후에 현상액(용제)에 의해 현상이 수행된다. 이로써, 예를 들어 네거티브형 포토레지스트막이 사용된 경우에는, 노광되어 있지 않은 부분의 포토레지

스트막이 제거되어 포토레지스트막의 패턴이 형성된다.

[0485] 현상액(유기 용제)으로서는, 예를 들어 아세트산 메틸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소프로필, 아세트산 아밀, 아세트산 이소아밀, 메톡시아세트산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 2-메톡시부틸 아세테이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 4-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 2-에톡시부틸 아세테이트, 4-에톡시부틸 아세테이트, 4-프로폭시부틸 아세테이트, 2-메톡시펜틸 아세테이트, 3-메톡시펜틸 아세테이트, 4-메톡시펜틸 아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸 아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸 아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸 아세테이트, 프로필렌 글리콜 디아세테이트, 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 부틸, 포름산 프로필, 락트산 에틸, 락트산 부틸, 락트산 프로필, 탄산 에틸, 탄산 프로필, 탄산 부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 피루브산 부틸, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 프로필, 프로피온산 이소프로필, 2-히드록시프로피온산 메틸, 2-히드록시프로피온산 에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 프로필-3-메톡시프로피오네이트 등을 예로서 열거할 수 있다. 또한, 이들 현상액에 계면활성제 등을 가할 수도 있다. 현상의 조건으로서는, 온도는 5°C~50°C, 시간은 10초~600초로부터 적절히 선택된다.

[0486] 이와 같이 하여 형성된 포토레지스트막(상층)의 패턴을 보호막으로 하여 레지스트 하층막(중간층)의 제거를 수행하고, 이어서 패턴화된 포토레지스트막과 패턴화된 레지스트 하층막(중간층)으로 이루어진 막을 보호막으로 하여 유기 하층막(하층)의 제거를 수행하고, 최후로, 패턴화된 포토레지스트막(상층), 패턴화된 레지스트 하층막(중간층) 및 패턴화된 유기 하층막(하층)을 보호막으로 하여 기관의 가공을 수행한다.

[0487] 레지스트막(상층)의 패턴을 보호막으로 하여 수행되는 레지스트 하층막(중간층)의 제거는 드라이 에칭에 의해 수행되며, 테트라플루오로메탄(CF<sub>4</sub>), 퍼플루오로시클로부탄(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), 퍼플루오로프로판(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>), 트리플루오로메탄, 일산화탄소, 아르곤, 산소, 질소, 육불화황, 디플루오로메탄, 삼불화질소, 삼불화염소, 염소, 트리클로로보란 및 디클로로보란 등의 가스를 사용할 수 있다.

[0488] 아울러 레지스트 하층막의 드라이 에칭에는 할로젠계 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 할로젠계 가스에 의한 드라이 에칭에서는, 기본적으로 유기 물질로 이루어진 레지스트막(포토레지스트막)은 제거되기 어렵다. 그에 비하여, 규소 원자를 많이 포함하는 실리콘 함유 레지스트 하층막은 할로젠계 가스에 의해 신속하게 제거된다. 그 때문에, 당해 레지스트 하층막의 드라이 에칭에 수반하는 포토레지스트막의 막 두께 감소를 억제할 수 있다. 그리고, 그 결과, 포토레지스트막을 박막으로 사용하는 것이 가능해진다. 따라서, 레지스트 하층막의 드라이 에칭은 불소계 가스에 의한 것이 바람직하며, 불소계 가스로서는, 예를 들어 테트라플루오로메탄(CF<sub>4</sub>), 퍼플루오로시클로부탄(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), 퍼플루오로프로판(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>), 트리플루오로메탄, 디플루오로메탄(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 등을 열거할 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0489] 기관과 레지스트 하층막의 사이에 유기 하층막을 가지고 있는 경우, 이어서 (잔존하고 있는 경우에는 패턴화된 레지스트막(상층)과) 패턴화된 레지스트 하층막(중간층)으로 이루어지는 막을 보호막으로 하여 수행되는 유기 하층막(하층)의 제거는 산소계 가스(산소 가스, 산소/황화카보닐(COS) 혼합 가스 등)에 의한 드라이 에칭에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 이는, 규소 원자를 많이 포함하는 본 발명의 레지스트 하층막은 산소계 가스에 의한 드라이 에칭으로는 제거되기 어려운 것에 의한다.

[0490] 최후로, 패턴화된 레지스트 하층막(중간층), 및 소망에 따라 패턴화된 유기 하층막(하층)을 보호막으로 하여 수행되는 (반도체)기관의 가공은, 불소계 가스에 의한 드라이 에칭에 의해 수행되는 것이 바람직하다.

[0491] 불소계 가스로서는, 예를 들어 테트라플루오로메탄(CF<sub>4</sub>), 퍼플루오로시클로부탄(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), 퍼플루오로프로판(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>), 트리플루오로메탄 및 디플루오로메탄(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) 등을 열거할 수 있다.

[0492] 본 발명에서는, 유기 하층막의 에칭(제거)하는 공정의 후에, 레지스트 하층막의 제거를 약액에 의해서 수행하는

것이 가능하다. 덧붙여, 약액에 의한 레지스트 하층막의 제거는, 패턴화된 유기 하층막에 의한 기판의 가공 후에 수행할 수도 있다. 본 발명에 있어서는, 상기의 가수분해 축합물(폴리실록산)을 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물을 이용하는 것에 의해, 상기 축합물로부터 형성한 막에 있어서, 알칼리성 조건 하에서 가용성을 높일 수 있다. 예를 들면, 암모니아 및 과산화 수소를 포함하는 수용액과 같은 알칼리성 용액(염기성 약액)에 대하여, 뛰어난 용해성을 나타낸다. 그 때문에, 당해 막은 알칼리성 용액으로 처리했을 경우에 양호한 박리성을 나타내고, 실리콘 함유 레지스트 하층막 등의 실리콘계의 마스크 잔사이어도 약액에 의해 용이하게 제거 가능해지는 레지스트 하층막에 의해, 기판 데미지가 적은 반도체 디바이스를 제조할 수 있다.

[0493] 상기 약액으로서는, 묽은 불산, 버퍼드 불산, 염산과 과산화 수소를 포함하는 수용액(SC-2 약액), 황산과 과산화수소를 포함하는 수용액(SPM 약액), 불산과 과산화수소를 포함하는 수용액(FPM 약액)이나, 암모니아와 과산화수소를 포함하는 수용액(SC-1 약액) 등의 알칼리성 용액을 들 수 있고, 기판에의 영향을 줄일 수 있는 관점에서부터 알칼리성 약액(염기성 약액)의 사용이 적합하다.

[0494] 상기 알칼리성 용액으로서는, 전술한 암모니아와 과산화수소수와 물의 혼합에 의한 암모니아 과수(過水)(SC-1 약액) 외, 암모니아, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드, 테트라프로필암모늄 히드록사이드, 테트라부틸암모늄 히드록사이드, 콜린 히드록사이드, 벤질트리메틸암모늄 히드록사이드, 벤질트리에틸암모늄 히드록사이드, DBU(디아자비스클로로노넨), DBN(디아자비스클로노넨), 히드록실아민, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 히드록사이드, 1-프로필-1-메틸피롤리디늄 히드록사이드, 1-부틸-1-메틸피페리디늄 히드록사이드, 1-프로필-1-메틸피페리디늄 히드록사이드, 메피콧 히드록사이드, 트리메틸설포늄 히드록사이드, 하이드라진류, 에틸렌디아민류, 또는 구아니딘을 1-99질량% 함유하는 수용액을 들 수 있다.

[0495] 또한, 레지스트 하층막의 상층에는, 레지스트막의 형성 전에 유기계 반사 방지막을 형성할 수 있다. 여기에서 사용되는 반사 방지막 조성물로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 지금까지 리소그래피 프로세스에서 관용되고 있는 것 중으로부터 임의로 선택하여 사용할 수 있으며, 또한 관용되고 있는 방법, 예를 들어 스피너, 코터에 의한 도포 및 소성에 의해 반사 방지막의 형성을 수행할 수 있다.

[0496] 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물이 도포되는 기판은 그 표면에 CVD법 등으로 형성된 유기계 또는 무기계 반사 방지막을 갖는 것이어도 되며, 그 위에 레지스트 하층막을 형성할 수도 있다. 기판 위에 유기 하층막을 형성한 후, 이 위에 본 발명의 레지스트 하층막을 형성하는 경우에도, 사용하는 기판은 그 표면에 CVD법 등으로 형성된 유기계 또는 무기계 반사 방지막을 갖는 것이어도 된다.

[0497] 본 발명의 레지스트 하층막 형성용 조성물로 형성되는 레지스트 하층막은 또한 리소그래피 프로세스에서 사용되는 광의 파장에 따라서는, 그 광에 대한 흡수를 갖는 경우가 있다. 그리고, 그러한 경우에는, 기판으로부터의 반사광을 방지하는 효과를 갖는 반사 방지막으로서 기능할 수 있다.

[0498] 추가로 상기 레지스트 하층막은 기판과 레지스트막(포토레지스트막 등)의 상호 작용의 방지하기 위한 층, 레지스트막에 사용되는 재료 또는 레지스트막에의 노광 시에 생성되는 물질의 기판에 대한 나쁜 작용을 방지하는 기능을 갖는 층, 가열 소성 시에 기판으로부터 생성되는 물질의 상층 레지스트막으로의 확산을 방지하는 기능을 갖는 층, 및 반도체 기판 유전체층에 의한 레지스트막의 포이즈닝 효과를 감소시키기 위한 배리어층 등으로서 사용하는 것도 가능하다.

[0499] 상기 레지스트 하층막은 듀얼 다마신 프로세스에서 이용되는 비아 홀이 형성된 기판에 적용될 수 있으며, 홀을 간극 없이 충전할 수 있는 구멍 충전재(매립재)로서 사용할 수 있다. 또한, 요철이 있는 반도체 기판의 표면을 평탄화하기 위한 평탄화재로서 사용할 수도 있다.

[0500] 또한, 상기 레지스트 하층막은 EUV 레지스트막의 하층막으로서, 하드 마스크로서의 기능 이외에도, 예를 들어 EUV 레지스트막과 인터믹싱하지 않고, EUV 노광(파장 13.5 nm) 시에 바람직하지 않은 노광광, 예를 들어 UV(자외)광이나 DUV(심자외)광(: ArF광, KrF광)의 기판 또는 계면으로부터의 반사를 방지할 수 있는, EUV 레지스트막의 하층 반사 방지막으로서, 사용할 수 있다. 즉 EUV 레지스트막의 하층으로서 효율적으로 반사를 방지할 수 있다. EUV 레지스트 하층막으로서 사용한 경우에는, 그의 프로세스는 포토레지스트용 하층막과 동일하게 수행할 수 있다.

[0501] 이상 설명한 본 발명의 레지스트 하층막과, 반도체 기판을 구비하는 반도체 가공용 기판은 이를 이용함으로써, 적합하게 반도체 기판을 가공할 수 있다.

[0502] 또한, 전술한 바와 같은 유기 하층막을 형성하는 공정과, 당해 유기 하층막 위에, 본 발명의 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하여 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하는 공정과, 상기 실리콘 함유 레

지스트 하층막 위에 레지스트막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체 소자의 제조 방법에 의하면, 정밀도가 높은 반도체 기판의 가공을 재현성 좋게 실현할 수 있기 때문에, 반도체 소자의 안정적인 제조를 기대할 수 있다.

[0503] [실시예]

[0504] 이하, 본 발명의 내용 및 효과를 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

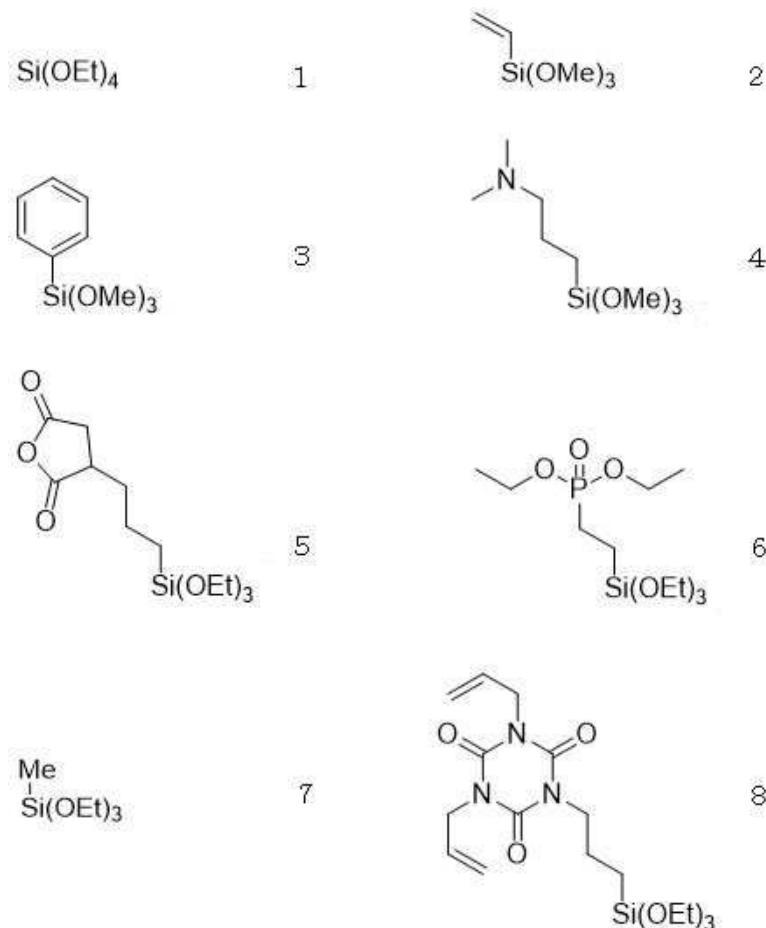
[0505] 상기의 가수분해성 실란의 가수분해 축합물(폴리오르가노실록산)은, 중량 평균 분자량 1,000~1,000,000, 또는, 1,000~100,000의 축합물을 얻을 수 있다. 이들의 분자량은 GPC 분석에 의한 폴리스티렌 환산으로 얻어지는 분자량이다.

[0506] GPC의 측정 조건은 예를 들어 GPC 장치(상품명 HLC-8220GPC, 토소 가부시키가이샤 제품), GPC 컬럼(상품명 Shodex(등록 상표) KF803L, KF802, KF801, 쇼와덴코(주) 제), 컬럼 온도는 40℃, 용리액(용출 용매)은 테트라하이드로푸란, 유량(유속)은 1.0 mL/min, 표준 시료는 폴리스티렌(쇼와덴코(주) 제)을 사용하여 수행할 수 있다.

[0507] [1] 합성예 1~11, 및 비교합성예 1~2: 가수분해 축합물(폴리실록산)의 합성

[0508] 각 합성에서 사용한 화합물 1~8을 하기에 나타낸다.

**화학식 62**



[0509]

[0510] 상기 식 중, Me는 메틸기를, Et는 에틸기를 각각 나타낸다.

[0511] <합성예 1>

[0512] 화합물 1을 20.8 g, 화합물 2를 21.9 g, 화합물 3을 8.8 g, 화합물 4를 0.1 g, 화합물 5를 0.9 g 및 1-에톡시-2-프로판올 83 g을 200 mL의 플라스크에 넣고 교반하여, 얻어진 용액을 마그네틱 스테러에서 교반하면서, 거기

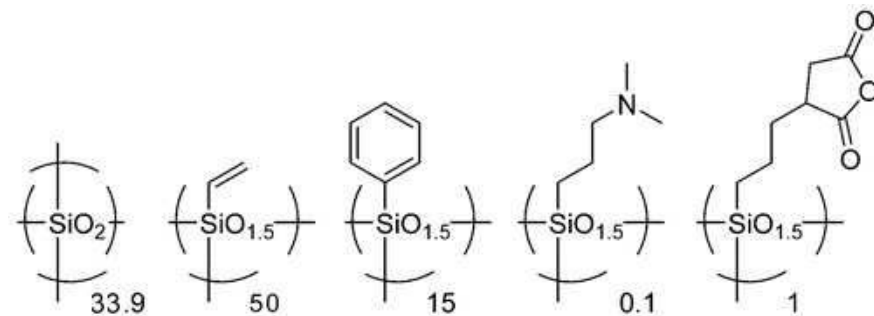
에 0.2mol/L의 질산 37 g 수용액을 적하였다.

[0513] 적하 후, 65℃로 조정된 오일 배스로 플라스크를 옮기고, 20시간 반응시켰다. 그 후, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 그 반응 용액에 1-에톡시-2-프로판올을 56 g 더하고, 감압 하에서, 물 및 질산, 및 반응 부생물인 메탄올 및 에탄올을 류거하는 것에 의해서, 1-에톡시-2-프로판올을 용매로 하는 가수분해 축합물(폴리머)의 농축액을 얻었다. 덧붙여, 얻어진 농축액의 고형분 농도는, 150℃로 가열했을 경우에 있어서의 고형 잔물 환산으로 20 질량%를 넘는 것이었다.

[0514] 얻어진 가수분해 축합물(폴리실록산)은 하기 식에 상당하고, GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리스티렌 환산으로 2,000이었다.

[0515] 또한 이하의 합성예·비교합성예에 기재된 화학식에 있어서, 실록산 단위의 옆에 첨부된 숫자는 몰비(합계 100)를 나타낸다.

**화학식 63**



[0516]

[0517] 합성예 1과 마찬가지로의 조건으로 표 1에 나타내고 있는 화합물(모노머)을 사용하여, <합성예 2>로부터 <합성예 11>까지 수행하여, 각각 목적물인 가수분해 축합물(폴리실록산 화합물) 2~11을 얻었다.

표 1

No.	화합물 1	화합물 2	화합물 3	화합물 4	화합물 5	화합물 6	중량평균 분자량
합성예 1	20.8g	21.9g	8.8g	0.1g	0.9g	-	2000
(Mol%)	33.9	50	15	0.1	1	-	
합성예 2	20.8g	21.9g	8.8g	0.1g	-	1.0g	2000
(Mol%)	33.9	50	15	0.1	-	1	
합성예 3	20.8g	21.2g	8.8g	0.1g	-	2.4g	1800
(Mol%)	33.9	48.5	15	0.1	-	2.5	
합성예 4	20.8g	20.1g	8.8g	0.1g	-	4.8g	1800
(Mol%)	33.9	46	15	0.1	-	5	
합성예 5	20.8g	17.9g	8.8g	0.1g	-	9.7g	1700
(Mol%)	33.9	41	15	0.1	-	10	
합성예 6	20.8g	20.1g	8.8g	0.1g	2.2g	2.4g	1800
(Mol%)	33.9	46	15	0.1	2.5	2.5	
합성예 7	20.8g	19.0g	8.8g	0.1g	2.2g	4.8g	1700
(Mol%)	33.9	43.5	15	0.1	2.5	5	
합성예 8	20.8g	17.9g	8.8g	0.1g	2.2g	7.3g	1600
(Mol%)	33.9	41	15	0.1	2.5	7.5	
합성예 9	20.8g	19.7g	8.8g	0.1g	4.5g	1.0g	1700
(Mol%)	33.9	45	15	0.1	5	1	
합성예 10	20.8g	19.2g	8.8g	0.1g	4.5g	1.9g	1700
(Mol%)	33.9	44	15	0.1	5	2	
합성예 11	20.8g	17.9g	8.8g	0.1g	4.5g	4.8g	1600
(Mol%)	33.9	41	15	0.1	5	5	

[0518]

[0519]

<비교합성예 1>

[0520]

화합물 1을 20.8 g(70 mol%), 화합물 7을 7.6 g(30 mol%) 및 1-에톡시-2-프로판올 42 g을 100 mL의 플라스크에 넣고 교반하여, 얻어진 용액을 마그네틱 스티러에서 교반하면서, 거기에 0.2mol/L의 질산 수용액 19 g을 적하했다.

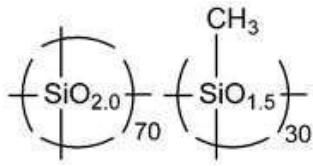
[0521]

적하 후, 65°C로 조정된 오일 배스로 플라스크를 옮기고, 16시간 반응시켰다. 그 후, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 그 반응 용액에 1-에톡시-2-프로판올을 100 g 더하고, 감압 하, 물 및 질산, 및 반응 부생물인 에탄올을 반응 용액으로부터 감압 류거하는 것에 의해서, 1-에톡시-2-프로판올을 용매로 하는 가수분해 축합물(폴리머)의 농축액을 얻었다. 덧붙여, 얻어진 농축액의 고형분 농도는, 150°C로 가열했을 경우에 있어서의 고형 잔물 환산으로 20 질량%를 넘는 것이었다.

[0522]

얻어진 가수분해 축합물(폴리실록산)은 하기 식에 상당하고, GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리스티렌 환산으로 2,700이었다.

화학식 64



[0523]

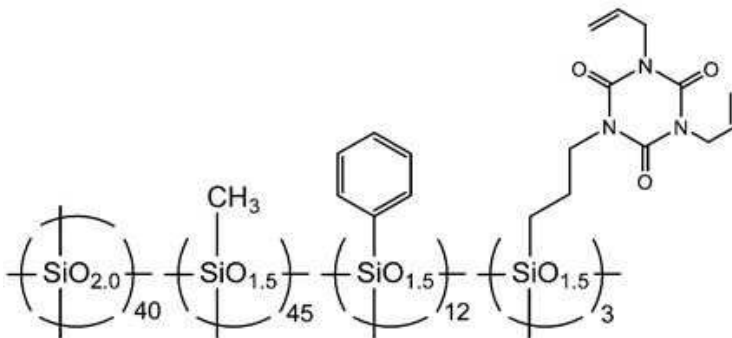
[0524] <비교합성예 2>

[0525] 화합물 1을 12.5 g(40 mol%), 화합물 7을 12.0 g(45 mol%), 화합물 3을 3.6 g(12 mol%), 화합물 8을 1.9 g(3 mol%) 및 1-에톡시-2-프로판올 45 g을 100 mL의 플라스크에 넣고 교반하여, 얻어진 용액을 마그네틱 스테러에서 교반하면서, 거기에 마그네틱 스테러에서 교반하면서, 0.2mol/L의 질산 수용액 18 g을 적하였다.

[0526] 적하 후, 65℃로 조정된 오일 배스로 플라스크를 옮기고, 16시간 반응시켰다. 그 후, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 그 반응 용액에 1-에톡시-2-프로판올을 100 g 더하고, 감압 하, 물 및 질산, 및 반응 부생물인 메탄올 및 에탄올을 반응 용액으로부터 감압 류거하는 것에 의해서, 1-에톡시-2-프로판올을 용매로 하는 가수분해 축합물(폴리머)의 농축액을 얻었다. 덧붙여, 얻어진 농축액의 고형분 농도는, 150℃로 가열했을 경우에 있어서의 고형 잔물 환산으로 20 질량%를 넘는 것이었다.

[0527] 얻어진 가수분해 축합물 폴리실록산은 하기 식에 상당하고, GPC에 의한 중량 평균 분자량(Mw)은 폴리스티렌 환산으로 1,900이었다.

화학식 65



[0528]

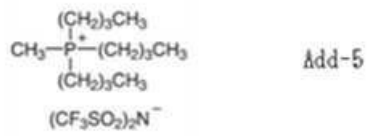
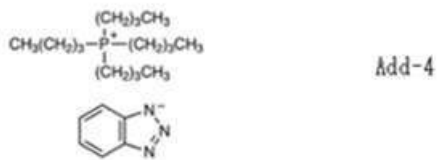
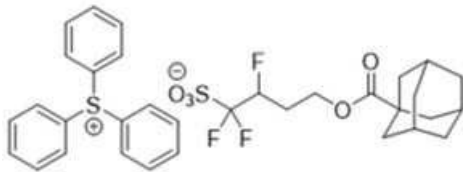
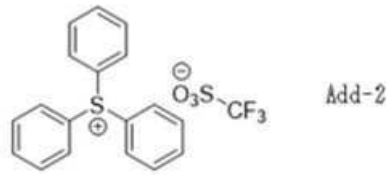
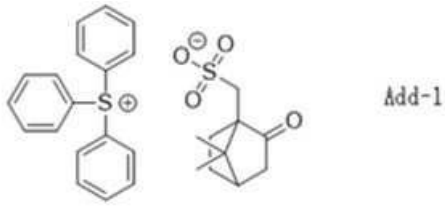
[0529] [2] 조제예 1~34 및 비교조제예 1~2: 실리콘 함유 레지스트 하층막 형성용 조성물(도포액)의 조제

[0530] 상기 합성예에서 얻어진 가수분해 축합물(폴리머) 1~11 및 비교합성예 1~2의 가수분해 축합물(폴리머)에 대하여, 첨가제, 용매를 표 2-1 및 표 2-2에 나타내는 비율로 혼합하고, 0.02 μm의 폴리에틸렌제 필터로 여과하는 것에 의해서, 폴리실록산 하층막 형성용 조성물 용액을 각각 조제했다. 표 2 중의 각 첨가량은 질량부로 나타냈다.

[0531] 또한 표 2 중, 조성물의 란에 기재된 각 합성예가 2 질량부로 있는 것은, 가수분해 축합물이 2 질량부의 의미이다. 또한, 표 2 중, MA는 말레인산을, TPSNO3는 질산 트리페닐설포늄을, PGEE는 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르를, PGME는 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르를, 각각 의미한다.

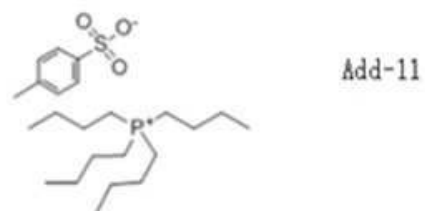
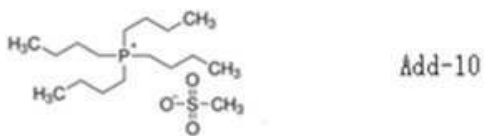
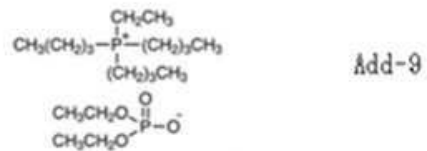
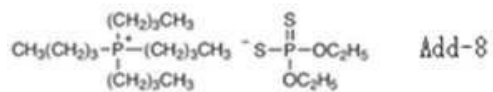
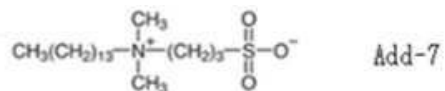
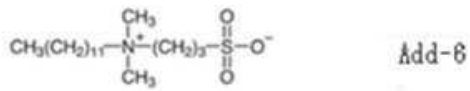
[0532] 또한, 표 2 중, Add-1~11은, 각각 하기 구조식으로 나타내는 첨가제이다.

화학식 66



[0533]

화학식 67



[0534]

[0535] [표 2-1]

No.	조성물	첨가제 1	첨가제 2	첨가제 3	용매		
					PGEE	PGME	물
조제예 1 (질량부)	합성예 1 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 2 (질량부)	합성예 2 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 3 (질량부)	합성예 3 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 4 (질량부)	합성예 4 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 5 (질량부)	합성예 5 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 6 (질량부)	합성예 6 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 7 (질량부)	합성예 7 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 8 (질량부)	합성예 8 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 9 (질량부)	합성예 9 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 10 (질량부)	합성예 10 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 11 (질량부)	합성예 11 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01		PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 12 (질량부)	합성예 1 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 13 (질량부)	합성예 2 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 14 (질량부)	합성예 3 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 15 (질량부)	합성예 4 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 16 (질량부)	합성예 5 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 17 (질량부)	합성예 6 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 18 (질량부)	합성예 7 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12
조제예 19 (질량부)	합성예 8 2	MA 0.02	TPSNO3 0.01	Add-1 0.3	PGEE 80	PGME 8	물 12

[0536]

[0537] [표 2-2]

No.	조성물	첨가제 1	첨가제 2	첨가제 3	용매		
조제예 20	합성예 9	MA	TPSNO3	Add-1	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 21	합성예 10	MA	TPSNO3	Add-1	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 22	합성예 11	MA	TPSNO3	Add-1	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 23	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-1	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.1	80	8	12
조제예 24	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-1	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.2	80	8	12
조제예 25	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-2	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.1	80	8	12
조제예 26	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-3	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.1	80	8	12
조제예 27	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-4	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 28	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-5	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 29	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-6	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 30	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-7	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 31	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-8	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 32	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-9	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 33	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-10	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
조제예 34	합성예 6	MA	TPSNO3	Add-11	PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01	0.3	80	8	12
비교조제예 1	비교합성예 1	MA	TPSNO3		PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01		80	8	12
비교조제예 2	비교합성예 2	MA	TPSNO3		PGEE	PGME	물
(질량부)	2	0.02	0.01		80	8	12

[0538]

[0539]

[3] 유기 하층막 형성용 조성물의 조제

[0540]

질소 하, 100 mL의 4구 플라스크에 카바졸(6.69 g, 0.040 mol, 도쿄 카세이 코교(주) 제), 9-플루오레논(7.28 g, 0.040 mol, 도쿄 카세이 코교(주) 제) 및 파라톨루엔설포산 1수화물(0.76 g, 0.0040 mol, 도쿄 카세이 코교(주) 제)을 넣고, 거기에 1,4-디옥산(6.69 g, 간토 카가쿠(주) 제)을 넣고 교반한 후, 혼합물을 100℃까지 승온하여 고체를 용해시키고, 중합을 개시시켰다.

[0541]

24시간 후, 반응 혼합물을 60℃까지 방랭하고, 클로로포름(34 g, 간토 카가쿠(주) 제)을 가하여 희석하고, 희석한 반응 혼합물을 메탄올(168 g, 간토 카가쿠(주) 제)에 적하하여, 재침전을 수행했다. 얻어진 침전물을 여과하여 회수하고, 회수한 고체를 80℃에서 24시간 건조하여, 목적으로 하는 식 (X)로 표시되는 폴리머(이하, PCzFL로 줄인다) 9.37 g을 얻었다.

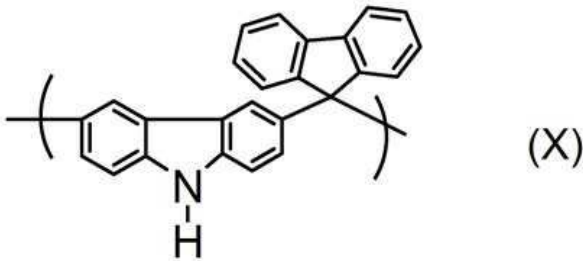
[0542]

아울러, PCzFL의 <sup>1</sup>H-NMR의 측정 결과는 이하와 같았다.

[0543]  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  7.03-7.55(br, 12H),  $\delta$  7.61-8.10(br, 4H),  $\delta$  11.18(br, 1H)

[0544] 또한, PCzFL의 중량 평균 분자량(Mw)은 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 2,800이고, 다분산도(Mw/Mn)는 1.77이었다.

**화학식 68**



- [0545]
- [0546] PCzFL 20 g과, 가교제로서 테트라메톡시메틸 글리콜우릴(니혼 사이테크·인더스트리즈(주)(구 미츠이 사이테크(주)) 제, 상품명 파우더링크 1174) 3.0 g과, 촉매로서 피리디늄 파라톨루엔설포네이트 0.30 g과, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주) 제, 상품명) 0.06 g을 혼합하고, 혼합물을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 88 g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 상기 용액을 구멍 지름 0.10  $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하고, 추가로 구멍 지름 0.05  $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 유기 하층막 형성용 조성물을 조제했다.
- [0547] [4] 실시예 1~34, 비교예 1~2: ArF 노광에 의한 레지스트 패턴 평가(PTD)
- [0548] 상기 유기 하층막 형성용 조성물을, 스피너를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 240  $^{\circ}\text{C}$ 로 60초간 가열함으로써, 유기 하층막(A층)(막 두께 200 nm)을 형성했다.
- [0549] 그 위에, 조제예 1에서 얻어진 도포액을 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 215  $^{\circ}\text{C}$ 로 1분간 가열하는 것에 의해, 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층)(20 nm)을 형성했다.
- [0550] 추가로 그 위에, 시판의 ArF용 레지스트(JSR(주) 제, 상품명: AR 2772JN)를 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 110  $^{\circ}\text{C}$ 로 90초간 가열하는 것에 의해, 레지스트막(C층)(120 nm)을 형성한 후, (주) 니콘제 NSR-S307E 스캐너(파장: 193 nm, NA: 0.85,  $\sigma$ : 0.85/0.93)을 이용하여, 하기 현상 후에 포토레지스트의 라인폭 및 라인간의 폭이 0.065  $\mu\text{m}$ 가 되도록, 즉 0.065  $\mu\text{m}$ 의 라인 앤드 스페이스(L/S)=1/1의 텐스 라인이 형성되도록 설정된 마스크를 통과하고 노광을 수행했다.
- [0551] 노광 후, 노광 후 가열(110  $^{\circ}\text{C}$  1분간)을 수행하고, 쿨링 플레이트 상에서 실온까지 냉각하고, 2.38% 알칼리 수용액을 이용하여 60초간 현상하고, 린스 처리를 하여, 레지스트 패턴을 형성했다.
- [0552] 마찬가지로의 절차로, 조제예 2~34 및 비교조제예 1~2에서 얻어진 각 도포액을 이용하여, 레지스트 패턴을 각각 형성했다.
- [0553] 조제예 1~34를 이용한 실험 결과를, 각각 실시예 1~34로, 비교조제예 1~2를 이용한 실험 결과를, 각각 비교예 1~2로 했다.
- [0554] 얻어진 포토레지스트 패턴에 있어서, 패턴 단면 관찰에 의한 패턴 형상을 확인하는 것에 의해 평가하고, 패턴 붕괴(현저한 패턴 붕괴나 언더 컷, 라인 저부의 굽어짐(꽃팅))이 발생하고 있지 않는 것을 「양호」, 패턴 붕괴가 발생하고 있는 것을 「불량」이라고 평가했다. 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0555] 덧붙여, 이후의 설명에 있어서, 사용한 레지스트 하층막 형성용 조성물의 예 번호를, 당해 조성물을 이용하여 수행한 각종 평가의 예 번호로서도 취급하는 것으로 한다.
- [0556] [5] 실시예 1~34, 비교예 1~2: FT-IR에 의한 실록산 결합 강도비의 평가
- [0557] 실리콘 웨이퍼 상에, 조제예 1에서 얻어진 도포액을 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 215  $^{\circ}\text{C}$ 로 1분간 가열하는 것에 의해, 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층)을 형성했다. 형성한 B층 상에, 마찬가지로의 공정으로 B층을 추

가로 2회 적층하여, 3회 적층된 B층(80 nm막 두께)을 얻었다.

- [0558] 마찬가지로 절차로, 조제에 2~34 및 비교조제에 1~2에서 얻어진 각 도포액을 이용하여, 실리콘 함유 레지스트 하층막을 각각 형성했다.
- [0559] 얻어진 각 실리콘 함유 레지스트 하층막에 대하여, 푸리에 변환 적외 분광법(FT/IR-6600(일본 분광(주) 제))을 이용하여, 파수 1000~1250  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 실록산 결합의 피크 강도를 비교했다. 피크 강도는, 비교예 2의 실리콘 함유 레지스트 하층막의 강도를 100으로서 규격화한 값을 이용하여 비교했다. 비교예 2에 대한 결합 강도 비가 비교적 높은(예를 들면 90 이상 등) 경우, 용해성이 저하하는 경향이 있다. 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0560] [6] 실시예 1~34, 비교예 1~2: SC-1 약액(암모니아/과산화 수소 수용액)에 의한 제거성 평가
- [0561] 실리콘 웨이퍼 상에, 조제에 1에서 얻어진 도포액을 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 215℃로 1분간 가열하는 것에 의해, 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층)(20 nm)를 형성했다.
- [0562] 마찬가지로 절차로, 조제에 2~34 및 비교조제에 1~2에서 얻어진 각 도포액을 이용하여, 실리콘 함유 레지스트 하층막을 각각 형성했다.
- [0563] 얻어진 각 실리콘 함유 레지스트 하층막이 형성된 실리콘 웨이퍼를, 액온(液溫) 60℃로 조정된 SC-1 약액(28% 암모니아수/33% 과산화 수소수/물=1/1/10(v/v/v))에 180초간 또는 300초간 침지하고, 그 다음에 물로 60초간 린스한 후, 건조시켰다. 그리고, SC-1 약액에 300초간의 침지 후에 있어서의 실리콘 함유 레지스트 하층막의 두께를 측정하고, 막 두께의 변화율(%)을 산출했다. 침지 전의 실리콘 함유 레지스트 하층막의 막 두께에 대하여 침지 후의 막 두께의 변화율이 90% 이상인 것을 「양호」, 90% 미만인 것을 「불량」이라고 평가했다. 또한, 300초간의 침지에 있어서 「양호」로 평가되었던 것 가운데, 180초간의 침지 후에 있어서의 실리콘 함유 레지스트 하층막의 막 두께의 변화율이 90% 이상인 것을 「매우 양호」라고 평가했다. 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0564] [7] 실시예 1~34, 비교예 1~2: 드라이 에칭 후의 잔사 평가
- [0565] 실리콘 웨이퍼 상에, 상기 유기 하층막 형성용 조성물을, 스피너를 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 240℃로 60초간 가열함으로써, 유기 하층막(A층)(막 두께 70 nm)를 형성했다.
- [0566] 그 위에, 조제에 1에서 얻어진 도포액을 스핀 코트하고, 핫 플레이트 상에서 215℃로 1분간 가열하는 것에 의해, 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층)(20 nm)를 형성했다.
- [0567] 램 리서치(주) 제 드라이에처(LAM-2300)를 이용하고,  $\text{CF}_4$ 계 가스 조건 하, 드라이 에칭을 20초간 실시하고, 얻어진 막 부착 실리콘 웨이퍼로부터 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층)을 제거했다. 그 후,  $\text{O}_2/\text{COS}$ 계 가스 조건 하, 드라이 에칭을 5초간 실시하여, 유기 하층막(A층)을 제거했다.
- [0568] 마찬가지로 절차로, 조제에 2~34 및 비교조제에 1~2에서 얻어진 각 도포액을 이용하여, 실리콘 함유 레지스트 하층막을 형성하고, 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층) 및 유기 하층막(A층)을 제거했다.
- [0569] 유기 하층막(A층) 및 실리콘 함유 레지스트 하층막(B층)이 제거된 실리콘 웨이퍼 표면을 주사형 프로브 현미경((주) 히타치 하이테크 제, AFM5000)를 이용하여 관찰했다. 폭 0.05  $\mu\text{m}$  이상, 높이 2 nm 이상의 블록형의 에칭 잔사가 확인되었을 경우는 「불량」, 확인되지 않는 경우는 「양호」라고 평가했다. 얻어진 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	제조예	패턴 형상	실록산	SC-1약액	예칭
			결합 강도비	제거성	잔사 제거성
실시예 1	1	양호	72	양호	양호
실시예 2	2	양호	74	양호	양호
실시예 3	3	양호	74	양호	양호
실시예 4	4	양호	72	양호	양호
실시예 5	5	양호	69	양호	양호
실시예 6	6	양호	72	양호	양호
실시예 7	7	양호	68	양호	양호
실시예 8	8	양호	68	양호	양호
실시예 9	9	양호	74	양호	양호
실시예 10	10	양호	76	양호	양호
실시예 11	11	양호	65	양호	양호
실시예 12	12	양호	61	매우 양호	양호
실시예 13	13	양호	66	매우 양호	양호
실시예 14	14	양호	67	매우 양호	양호
실시예 15	15	양호	65	매우 양호	양호
실시예 16	16	양호	62	매우 양호	양호
실시예 17	17	양호	57	매우 양호	양호
실시예 18	18	양호	56	매우 양호	양호
실시예 19	19	양호	58	매우 양호	양호
실시예 20	20	양호	53	매우 양호	양호
실시예 21	21	양호	52	매우 양호	양호
실시예 22	22	양호	54	매우 양호	양호
실시예 23	23	양호	67	매우 양호	양호
실시예 24	24	양호	64	매우 양호	양호
실시예 25	25	양호	66	매우 양호	양호
실시예 26	26	양호	64	매우 양호	양호
실시예 27	27	양호	64	매우 양호	양호
실시예 28	28	양호	66	매우 양호	양호
실시예 29	29	양호	59	매우 양호	양호
실시예 30	30	양호	58	매우 양호	양호
실시예 31	31	양호	66	매우 양호	양호
실시예 32	32	양호	63	매우 양호	양호
실시예 33	33	양호	63	매우 양호	양호
실시예 34	34	양호	64	매우 양호	양호
비교예 1	비교 조제예 1	-	100 (기준)	불량	-
비교예 2	비교 조제예 2	양호	-	-	불량

[0570]