



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월16일
(11) 등록번호 10-2820400
(24) 등록일자 2025년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) C08G 59/26 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01) H01L 21/308 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
C08G 59/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7005653
(22) 출원일자(국제) 2020년10월09일
심사청구일자 2023년09월26일

(85) 번역문제출일자 2022년02월18일
(65) 공개번호 10-2022-0079813
(43) 공개일자 2022년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/038222
(87) 국제공개번호 WO 2021/070919
국제공개일자 2021년04월15일

(30) 우선권주장
JP-P-2019-186784 2019년10월10일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
WO2019151471 A1*
KR1020200118007 A
WO2013168610 A1
WO2018012253 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시킴가이사
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고

(72) 발명자
카미바야시, 사토시
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시킴가이사 재료과학 연구소내

엔도, 유키
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시킴가이사 재료과학 연구소내

(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **복소환 화합물을 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물**

(57) 요약

특히 고드라이에칭속도를 갖는 레지스트 하층막, 이 레지스트 하층막 형성 조성물, 레지스트패턴 형성방법 및 반도체장치의 제조방법을 제공한다. 에폭시기함유 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물, 및 용제를 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물이다. 상기 복소환 화합물에 포함되는 복소환이, 푸란, 피롤, 피란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 티오펜, 티아졸, 티아디아졸, 이미다졸리딘, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디옥산, 모르폴린, 디아진, 티아진, 트리아졸, 테트라졸, 디옥솔란, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴누클리딘, 크로멘, 티안트렌, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진 및 카바졸로부터 선택되는 것이 바람직하다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/0276 (2013.01)

H01L 21/3081 (2013.01)

H01L 21/3086 (2013.01)

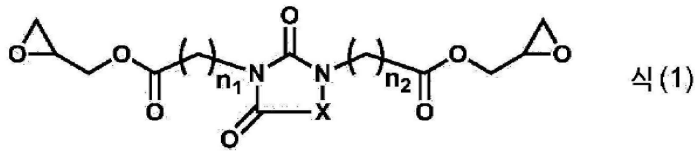
명세서

청구범위

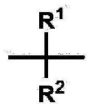
청구항 1

에폭시함유 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물로서,

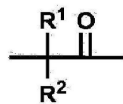
상기 에폭시함유 화합물이, 하기 식(1)로 표시되는 화합물인, 레지스트 하층막 형성 조성물.



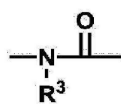
(식(1) 중, X는, 하기 식(2), 식(3) 또는 식(4)로 표시되는 2가의 유기기이고, n₁, n₂는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)



식(2)



식(3)

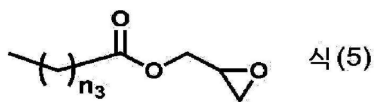


식(4)

(식(2), 식(3) 및 식(4) 중,

R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

R³은, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기 및 하기 식(5)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.)



(식(5) 중, n₃은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복소환 화합물에 포함되는 복소환이, 푸란, 피롤, 피란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 티오펜, 티아졸, 티아디아졸, 이미다졸리딘, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디옥산, 모르폴린, 디아진, 티아진, 트리아졸, 테트라졸, 디옥솔란, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴누클리딘, 크로멘, 티안트렌, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진 및 카바졸로부터 선택되는, 레지스트 하층

막 형성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응생성물의 중량평균분자량이 300~4,000인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

에폭시기와 반응성을 갖는 부위가, 하이드록시기, 티올기, 아미노기, 이미드기 및 카르복시기로부터 선택되는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

가교제, 가교촉매 및 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 것을 특징으로 하는 레지스트 하층막.

청구항 7

반도체기판 상에 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포하고 베이킹하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 패터닝된 기판의 제조방법.

청구항 8

반도체기판 상에, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

상기 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정과,

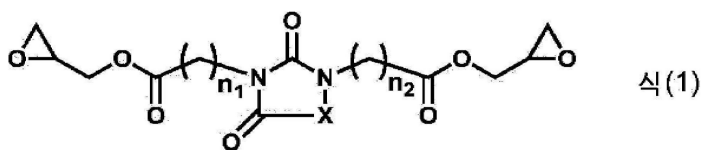
레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 그 후의 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정과,

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

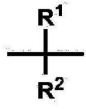
패터닝된 상기 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체장치의 제조방법.

청구항 9

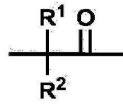
하기 식(1)로 표시되는 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물로서,



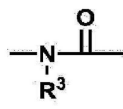
(식(1) 중, X는, 하기 식(2), 식(3) 또는 식(4)로 표시되는 2가의 유기기이고, n_1 , n_2 는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)



식(2)



식(3)

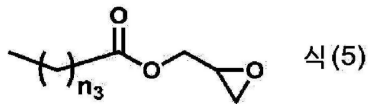


식(4)

(식(2), 식(3) 및 식(4) 중,

R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

R³은, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기 및 하기 식(5)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.)



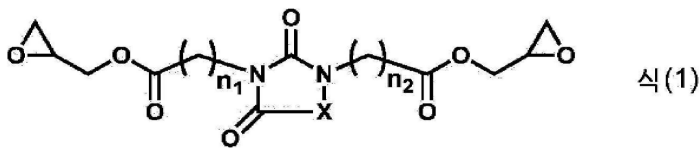
식(5)

(식(5) 중, n₃은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

상기 복소환 화합물에 포함되는 복소환이 푸란, 피롤, 피란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 티오펜, 티아졸, 티아디아졸, 이미다졸리딘, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디옥산, 모르폴린, 디아진, 티아진, 트리아졸, 테트라졸, 디옥솔란, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴누클리딘, 크로멘, 티안트렌, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진 및 카바졸로부터 선택되는, 반응생성물.

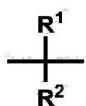
청구항 10

하기 식(1)로 표시되는 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물로서,

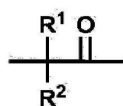


식(1)

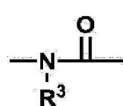
(식(1) 중, X는, 하기 식(2), 식(3) 또는 식(4)로 표시되는 2가의 유기기이고, n₁, n₂는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)



식(2)



식(3)



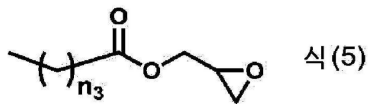
식(4)

(식(2), 식(3) 및 식(4) 중,

R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10

의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

R³은, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기 및 하기 식(5)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.)



(식(5) 중, n3은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

상기 반응생성물의 중량평균분자량이 300~4,000인, 반응생성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특히 높은 드라이에칭속도를 갖는 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트 하층막 및 그의 제조방법, 레지스트패턴의 형성방법, 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 레지스트막을 노광할 때, 반사파가 그의 레지스트막에 악영향을 미치는 경우가 있다. 이것을 억제할 목적으로 형성되는 레지스트 하층막은, 반사방지막으로도 불리고 있다.

[0003] 레지스트 하층막은, 용액상의 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도포하고, 경화시킴으로써, 용이하게 성막할 수 있는 것이 요구된다. 따라서, 해당 조성물은, 가열 등에 의해 용이하게 경화함과 함께, 소정의 용제에 대한 용해성이 높은 화합물(폴리머)를 포함하는 것이 필요하다.

[0004] 레지스트 하층막 상에 형성되는 레지스트패턴은, 기관에 수직인 방향의 단면형상이 직사각형상(소위 언더컷, 푸팅 등이 없는 스트레이트한 에지형상)인 것이 바람직하다. 예를 들어, 레지스트패턴이 언더컷형상 또는 푸팅형상이 되면, 레지스트패턴의 도포, 리소그래피 공정시에 피가공물(기관, 절연막 등)을 원하는 형상 또는 사이즈로 가공할 수 없다는 문제가 발생한다.

[0005] 또한, 레지스트 하층막에는, 상층의 레지스트막보다 드라이에칭속도가 큰 것, 즉 드라이에칭속도의 선택비가 큰 것이 요구된다.

[0006] 특허문헌 1에는, 디설파이드결합을 주쇄에 갖는 폴리머를 이용한 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 글리시딜에스테르기를 갖는 에폭시 화합물이 개시되어 있다. 특허문헌 3에는 질소원자상의 치환기로서 하이드록시알킬구조를 갖는 트리아진트리온 화합물, 올리고머 화합물 또는 고분자 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반사방지막 형성 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2009-096340호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 H8-81461호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 2004-034148호 공보

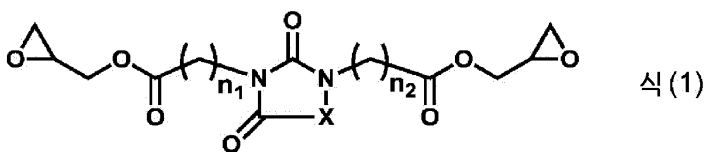
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 반도체소자의 제조에 있어서, 높은 드라이에칭속도를 갖는 레지스트 하층막이 여전히 요구되고 있다. 높은 드라이에칭속도를 갖는 레지스트 하층막으로 하기 위해서는, 조성물의 폴리머에 헤테로원자를 포함하는 것을 적용하는 것이 알려져 있다.
- [0009] 본원의 발명자가 예의검토한 결과, 에폭시함유 화합물, 바람직하게는 글리시딜에스테르함유 화합물, 바람직하게는 글리시딜에스테르기를 갖는 함질소복소환 화합물(이소시아눌산 등)과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물을 레지스트 하층막 형성 조성물에 적용하면, 종래기술보다 고에치레이트화를 달성할 수 있는 것을 발견하였다.
- [0010] 본 발명은, 이러한 과제해결을 감안하여, 특히 고드라이에칭속도를 갖는 레지스트 하층막 형성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하여 이루어진 것이다. 또한 본 발명은, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트 하층막 및 그의 제조방법, 레지스트패턴의 형성방법, 및 반도체장치의 제조방법을 제공하는 것도 목적으로 하는 것이다.

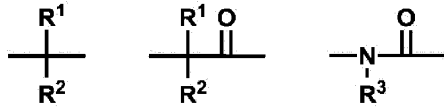
과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 이하를 포함한다.
- [0012] [1]
- [0013] 에폭시함유 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0014] [2]
- [0015] 상기 복소환 화합물에 포함되는 복소환이, 푸란, 피롤, 피란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 티오펜, 티아졸, 티아디아졸, 이미다졸리딘, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디옥산, 모르폴린, 디아진, 티아진, 트리아졸, 테트라졸, 디옥솔란, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴누클리딘, 크로멘, 티안트렌, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진 및 카바졸로부터 선택되는, [1]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0016] [3]
- [0017] 에폭시기와 반응성을 갖는 부위가, 하이드록시기, 티올기, 아미노기, 이미드기 및 카르복시기로부터 선택되는, [1] 또는 [2]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0018] [4]
- [0019] 상기 에폭시함유 화합물이, 하기 식(1)로 표시되는 화합물인, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0020] [화학식 1]



- [0021]
- [0022] (식(1) 중, X는, 하기 식(2), 식(3) 또는 식(4)로 표시되는 2가의 유기기이고, n₁, n₂는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0023] [화학식 2]



식(2) 식(3) 식(4)

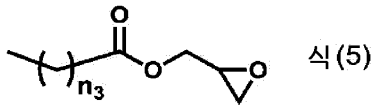
[0024]

[0025] (식(2), 식(3) 및 식(4) 중,

[0026] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0027] R³은, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기 및 하기 식(5)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.)

[0028] [화학식 3]



[0029]

[0030] (식(5) 중, n3은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0031] [5]

[0032] 추가로, 가교제, 가교촉매 및 계면활성제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0033] [6]

[0034] [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 레지스트 하층막.

[0035] [7]

[0036] 반도체기판 상에 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포하고 베이킹하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트를 도포하고 베이킹하여 레지스트막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막과 상기 레지스트로 피복된 반도체기판을 노광하는 공정, 노광 후의 상기 레지스트막을 현상하고, 패터닝하는 공정을 포함하는, 패터닝된 기판의 제조방법.

[0037] [8]

[0038] 반도체기판 상에, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 레지스트 하층막을 형성하는 공정과,

[0039] 상기 레지스트 하층막의 위에 레지스트막을 형성하는 공정과,

[0040] 레지스트막에 대한 광 또는 전자선의 조사와 그 후의 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정과,

[0041] 형성된 상기 레지스트패턴을 개재하여 상기 레지스트 하층막을 에칭함으로써 패터닝된 레지스트 하층막을 형성

하는 공정과,

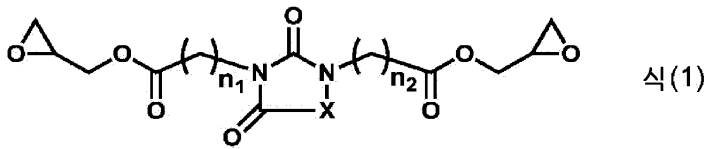
[0042] 패턴화된 상기 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정,

[0043] 을 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체장치의 제조방법.

[0044] [9]

[0045] 하기 식(1)로 표시되는 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물.

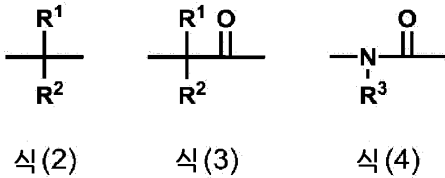
[0046] [화학식 4]



[0047]

[0048] (식(1) 중, X는, 하기 식(2), 식(3) 또는 식(4)로 표시되는 2가의 유기기이고, n₁, n₂는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0049] [화학식 5]



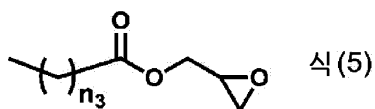
[0050]

[0051] (식(2), 식(3) 및 식(4) 중,

[0052] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0053] R³은, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알킬닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기 및 하기 식(5)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.)

[0054] [화학식 6]



[0055]

[0056] (식(5) 중, n₃은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

발명의 효과

[0057] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 고드라이에칭속도를 가지며, 레지스트막두께의 박막화에 따른 여러 가지 문제를 해결할 수 있어, 보다 미세한 반도체기판의 미세가공이 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] <레지스트 하층막 형성 조성물, 에폭시함유 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물>

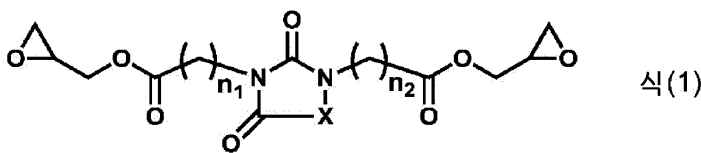
[0059] 본원의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 에폭시함유 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응생성물, 및 용제를 포함한다.

[0060] 상기 에폭시함유 화합물은, 상기 목적을 달성할 수 있는 화합물이면 한정되지 않으나, 바람직하게는 글리시딜 에스테르함유 화합물, 바람직하게는 글리시딜에스테르기를 갖는 함질소복소환 화합물(이소시아놀산 등)이다.

[0061] 상기 에폭시함유 화합물은, 예를 들어 탄소원자수 6~40의 방향환구조를 포함하는 화합물, 트리아진온을 포함하는 화합물, 트리아진디온을 포함하는 화합물 또는 트리아진트리온을 포함하는 화합물일 수 있는데, 트리아진트리온을 포함하는 화합물이 바람직하다.

[0062] 상기 에폭시함유 화합물은, 하기 식(1)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

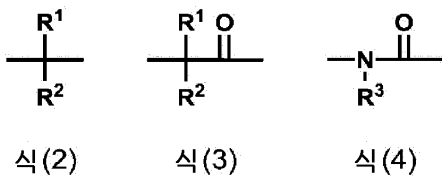
[0063] [화학식 7]



[0064]

[0065] (식(1) 중, X는, 하기 식(2), 식(3) 또는 식(4)로 표시되는 2가의 유기기이고, n₁, n₂는 각각 독립적으로 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)

[0066] [화학식 8]



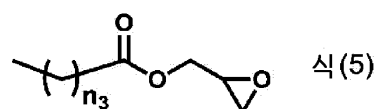
[0067]

[0068] (식(2), 식(3) 및 식(4) 중,

[0069] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2 내지 10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0070] R³은, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3 내지 10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 할로젠원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기 및 하기 식(5)로 표시되는 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.)

[0071] [화학식 9]



[0072]

- [0073] (식(5) 중, n3은 1 내지 10의 정수를 나타낸다.)
- [0074] 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.
- [0075] 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기로는, 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-n-프로필에테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-에틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 2-메틸-3-부테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-3-부테닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필에테닐기, 1,2-디메틸-1-프로페닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기, 1-시클로펜테닐기, 2-시클로펜테닐기, 3-시클로펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-메틸-1-펜테닐기, 1-메틸-2-펜테닐기, 1-메틸-3-펜테닐기, 1-메틸-4-펜테닐기, 1-n-부틸에테닐기, 2-메틸-1-펜테닐기, 2-메틸-2-펜테닐기, 2-메틸-3-펜테닐기, 2-메틸-4-펜테닐기, 2-n-프로필-2-프로페닐기, 3-메틸-1-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 3-메틸-3-펜테닐기, 3-메틸-4-펜테닐기, 3-에틸-3-부테닐기, 4-메틸-1-펜테닐기, 4-메틸-2-펜테닐기, 4-메틸-3-펜테닐기, 4-메틸-4-펜테닐기, 1,1-디메틸-2-부테닐기, 1,1-디메틸-3-부테닐기, 1,2-디메틸-1-부테닐기, 1,2-디메틸-2-부테닐기, 1,2-디메틸-3-부테닐기, 1-메틸-2-에틸-2-프로페닐기, 1-s-부틸에테닐기, 1,3-디메틸-1-부테닐기, 1,3-디메틸-2-부테닐기, 1,3-디메틸-3-부테닐기, 1-i-부틸에테닐기, 2,2-디메틸-3-부테닐기, 2,3-디메틸-1-부테닐기, 2,3-디메틸-2-부테닐기, 2,3-디메틸-3-부테닐기, 2-i-프로필-2-프로페닐기, 3,3-디메틸-1-부테닐기, 1-에틸-1-부테닐기, 1-에틸-2-부테닐기, 1-에틸-3-부테닐기, 1-n-프로필-1-프로페닐기, 1-n-프로필-2-프로페닐기, 2-에틸-1-부테닐기, 2-에틸-2-부테닐기, 2-에틸-3-부테닐기, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐기, 1-t-부틸에테닐기, 1-메틸-1-에틸-2-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필-1-프로페닐기, 1-i-프로필-2-프로페닐기, 1-메틸-2-시클로펜테닐기, 1-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-1-시클로펜테닐기, 2-메틸-2-시클로펜테닐기, 2-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-4-시클로펜테닐기, 2-메틸-5-시클로펜테닐기, 2-메틸렌-시클로펜틸기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜틸기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.
- [0076] 탄소원자수 2 내지 10의 알킬기로는, 에틸기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기, 4-메틸-1-펜틸기, 3-메틸-1-펜틸기를 들 수 있다.
- [0077] 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있다는 것을 예를 들어 상기 알킬기, 알케닐기 및 알킬닐기가 포함하는 탄소원자가, 산소원자 혹은 황원자로 치환되어 있는 것을 말한다. 예를 들어 알킬기 중, 알케닐기 중 및 알킬닐기 중의 어느 탄소원자가 산소원자로 치환되어 있는 경우는, 에테르결합을 포함하게 되며, 예를 들어 알킬기 중, 알케닐기 중 및 알킬닐기 중의 어느 탄소원자가 황원자로 치환되어 있는 경우는, 티오에테르결합을 포함하게 된다.
- [0078] 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기로는, 상기 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 중, 탄소원자수가 1 내지 6의 알킬기이다.
- [0079] 할로젠원자로는, 불소, 염소, 브롬, 및 요오드를 들 수 있다.

[0080] 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기로는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜톡시기, 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.

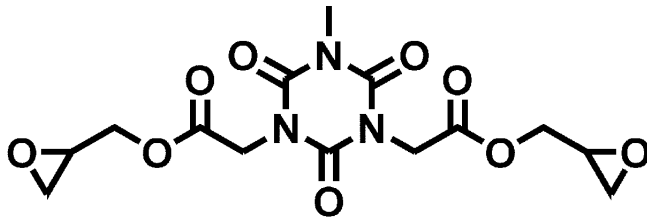
[0081] 탄소원자수 1 내지 6의 알킬티오기로는, 에틸티오기, 부틸티오기, 헥실티오기 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 식(1) 중, X가 식(4)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0083] 상기 식(1) 중, X가 식(4)로 표시되고, n1 및 n2가 1이고, R³이 산소원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1 내지 5의 알킬기인 것이 바람직하다. 이 경우, 탄소원자수 1 내지 5의 알킬기의 구체예로는, 상기 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 중, 탄소원자수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0084] 상기 식(1) 중, X가 식(4)로 표시되고, n1 및 n2가 1이고, R³이 메틸기, 메톡시메틸기 또는 식(5)로 표시되고, n3이 1인, 이하 식(A-1), 식(A-7) 또는 식(A-19)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

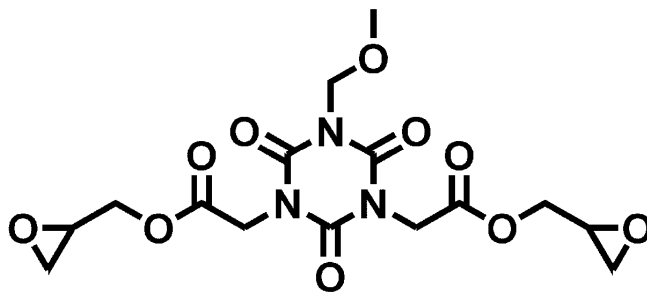
[0085] [화학식 10]



식(A-1)

[0086]

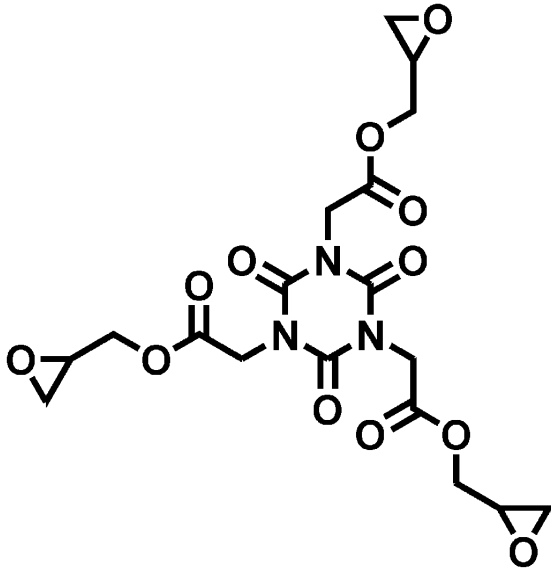
[0087] [화학식 11]



식(A-7)

[0088]

[0089] [화학식 12]

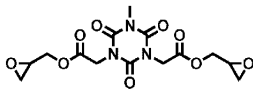


식(A-19)

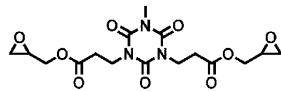
[0090]

[0091] 본원의 식(1)로 표시되는 화합물은 예를 들어 하기 식(A-1) 내지 (A-21)을 예시할 수 있는데, 이것들로 한정되는 것은 아니다.

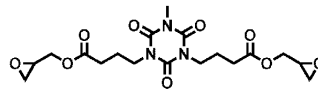
[0092] [화학식 13]



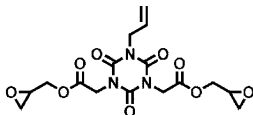
식(A-1)



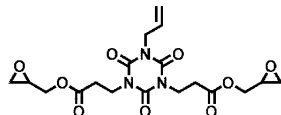
식(A-2)



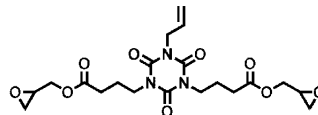
식(A-3)



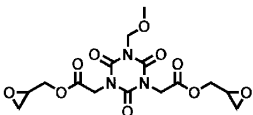
식(A-4)



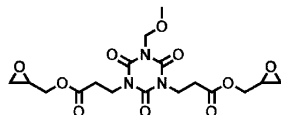
식(A-5)



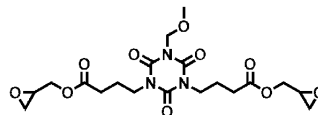
식(A-6)



식(A-7)



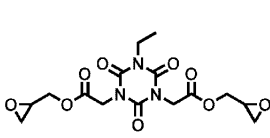
식(A-8)



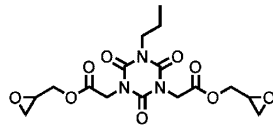
식(A-9)

[0093]

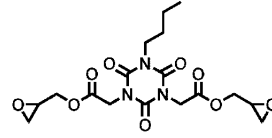
[0094] [화학식 14]



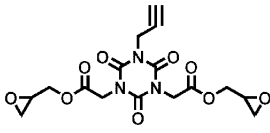
식(A-10)



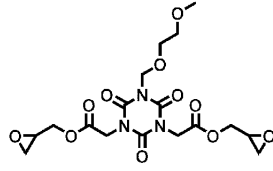
식(A-11)



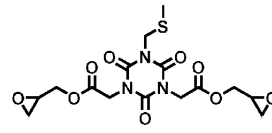
식(A-12)



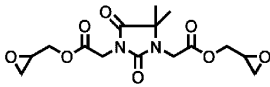
식(A-13)



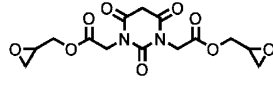
식(A-14)



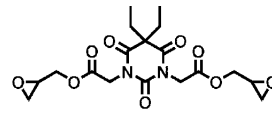
식(A-15)



식(A-16)



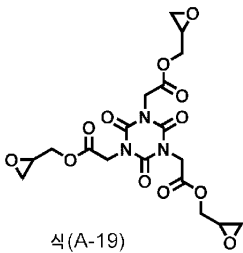
식(A-17)



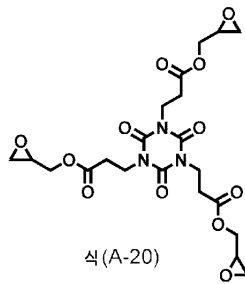
식(A-18)

[0095]

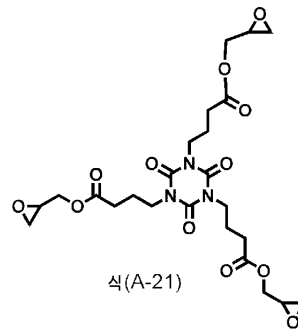
[0096] [화학식 15]



식(A-19)



식(A-20)

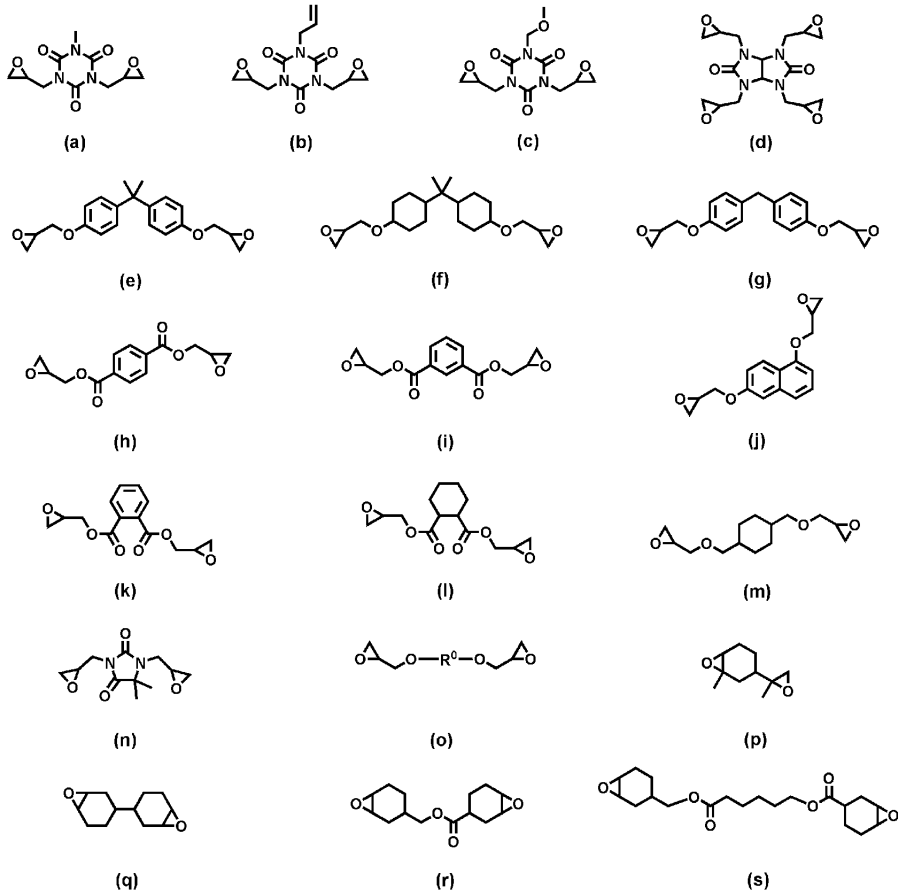


식(A-21)

[0097]

[0098] 상기 에폭시기함유 화합물은, 하기의 화합물(a)~(s)로부터 선택될 수도 있다. 식(o)에 있어서, R⁰은 탄소원자 수 1~10의 알킬렌기를 나타낸다.

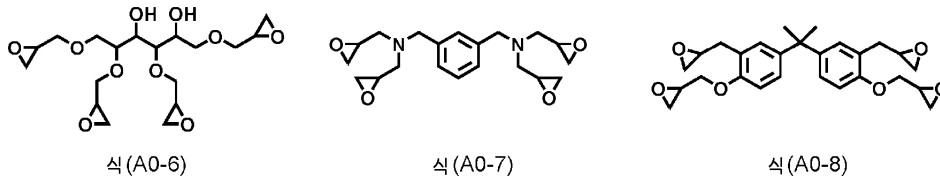
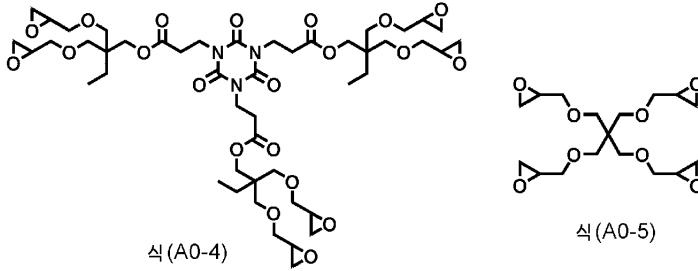
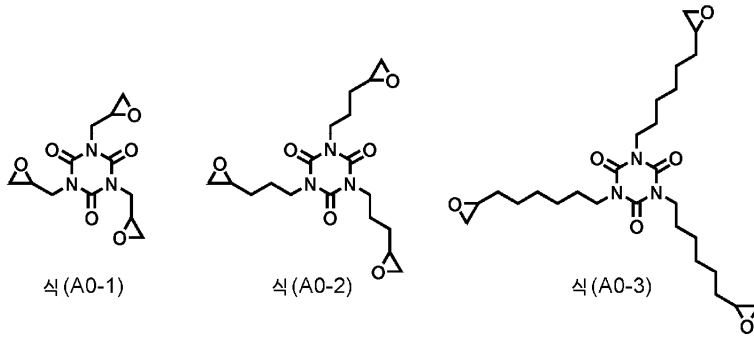
[0099] [화학식 16]



[0100]

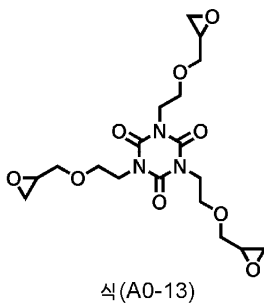
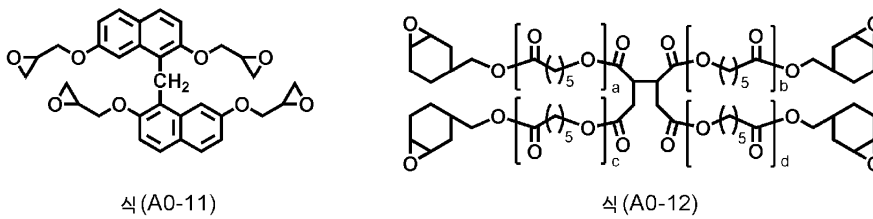
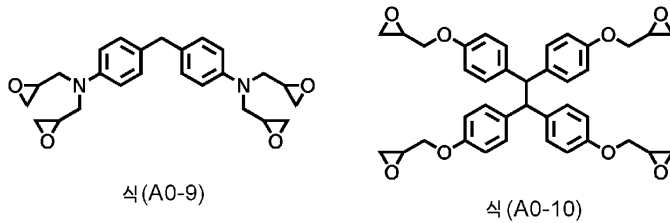
[0101] 또한, 에폭시기함유 화합물로는, 하기에 나타내는 3개 이상의 에폭시기를 포함하는 화합물이어도 된다. 구체예로는 글리시딜에테르 화합물, 글리시딜에스테르 화합물, 글리시딜아민 화합물, 글리시딜기함유 이소시아누레이드를 들 수 있다. 본원발명에 이용되는 에폭시기함유 화합물로서, 하기 식(A0-1)~(A0-13)을 예시할 수 있다.

[0102] [화학식 17]



[0103]

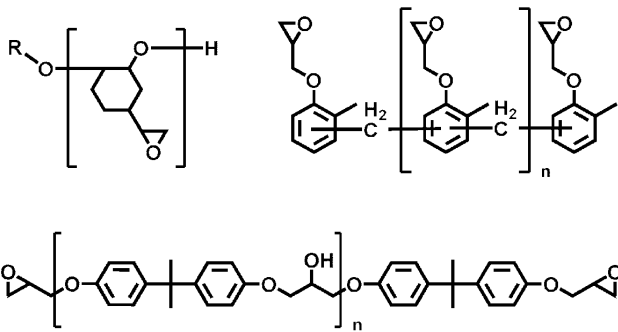
[0104] [화학식 18]



[0105]

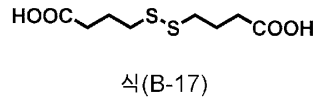
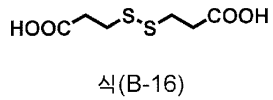
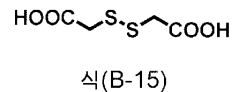
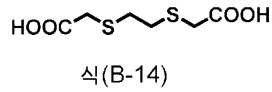
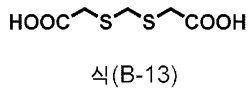
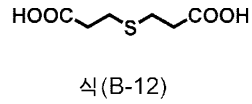
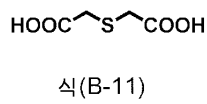
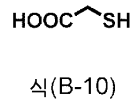
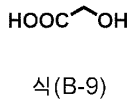
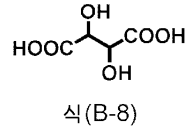
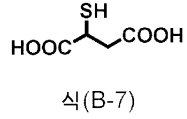
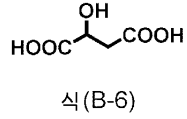
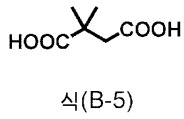
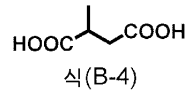
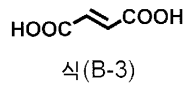
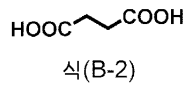
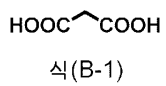
[0106] 식(A0-1)은 닛산화학(주)제, 상품명 TEPIC-G, TEPIC-S, TEPIC-SS, TEPIC-HP, TEPIC-L(모두 1,3,5-트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아눌산)로서 입수할 수 있다.

- [0107] 식(A0-2)는 닛산화학(주)제, 상품명 TEPIC-VL로서 입수할 수 있다.
- [0108] 식(A0-3)은 닛산화학(주)제, 상품명 TEPIC-FL로서 입수할 수 있다.
- [0109] 식(A0-4)는 닛산화학(주)제, 상품명 TEPIC-UC로서 입수할 수 있다.
- [0110] 식(A0-5)는 나가세켄텍(주)제, 상품명 데나콜 EX-411로서 입수할 수 있다.
- [0111] 식(A0-6)은 나가세켄텍(주)제, 상품명 데나콜 EX-521로서 입수할 수 있다.
- [0112] 식(A0-7)은 미쯔비시가스화학(주)제, 상품명 TETRAD-X로서 입수할 수 있다.
- [0113] 식(A0-8)은 쇼와덴코(주)제, 상품명 BATG로서 입수할 수 있다.
- [0114] 식(A0-9)는 신닛테츠스미킨화학(주)제, 상품명 YH-434L로서 입수할 수 있다.
- [0115] 식(A0-10)은 아사히유기재공업(주)제, 상품명 TEP-G로서 입수할 수 있다.
- [0116] 식(A0-11)은 DIC(주)제, 상품명 EPICLON HP-4700으로서 입수할 수 있다.
- [0117] 식(A0-12)는 (주)다이셀제, 상품명 에폴리드 GT401로서 입수할 수 있다. 한편, a, b, c, d는 각각 0 또는 1이고, a+b+c+d=1이다.
- [0118] 이하의 에폭시 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0119] [화학식 19]



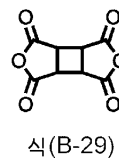
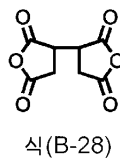
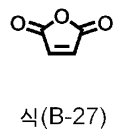
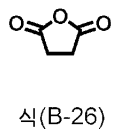
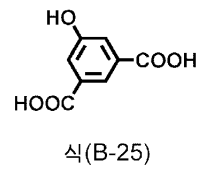
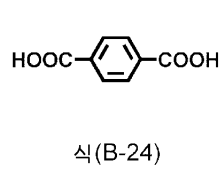
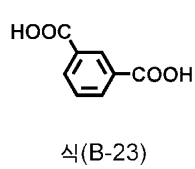
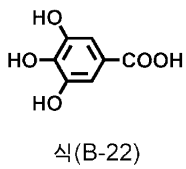
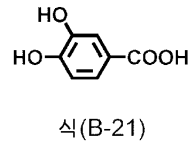
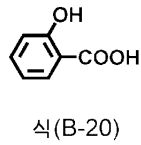
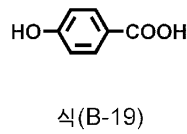
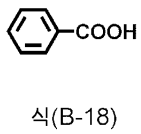
- [0120]
- [0121] 상기 에폭시기함유 화합물과, 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물과의 반응은, 자체 공지의 방법으로 행할 수 있다.
- [0122] 상기 복소환 화합물은, 하기에 기재된 복소환을 포함하는 화합물이다.
- [0123] 상기 복소환은, 푸란, 피롤, 피란, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 티오펜, 티아졸, 티아디아졸, 이미다졸리딘, 티아졸리딘, 이미다졸린, 디옥산, 모르폴린, 디아진, 티아진, 트리아졸, 테트라졸, 디옥솔란, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 피페리딘, 피페라진, 인돌, 푸린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴누클리딘, 크로멘, 티안트렌, 페노티아진, 페녹사진, 크산텐, 아크리딘, 페나진 및 카바졸로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0124] 상기 복소환의 일부의 원소가, 예를 들어 탄소원자수 1 내지 5알킬기, 메틸티오기 등의 치환기로 치환되어 있을 수도 있다.
- [0125] 이들 중에서도 특히 레지스트 하층막의 드라이에칭속도가 빨라지는 티오펜, 테트라졸, 티아졸 및 티아디아졸 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0126] 상기 에폭시기와 반응성을 갖는 부위가, 하이드록시기, 티올기, 아미노기, 이미드기 및 카르복시기로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0127] 이들 중에서도 특히 레지스트 하층막의 드라이에칭속도가 빨라지는 카르복시기 및 티올기가 바람직하다.
- [0128] 에폭시기와 반응성을 갖는 부위를 1개 포함하는 복소환 화합물의 구체예로는, 하기에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0136] [화학식 22]



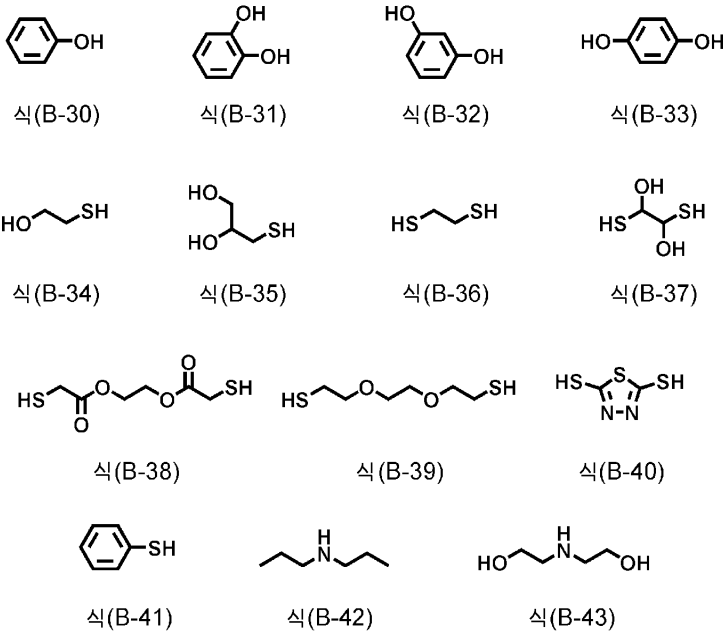
[0137]

[0138] [화학식 23]



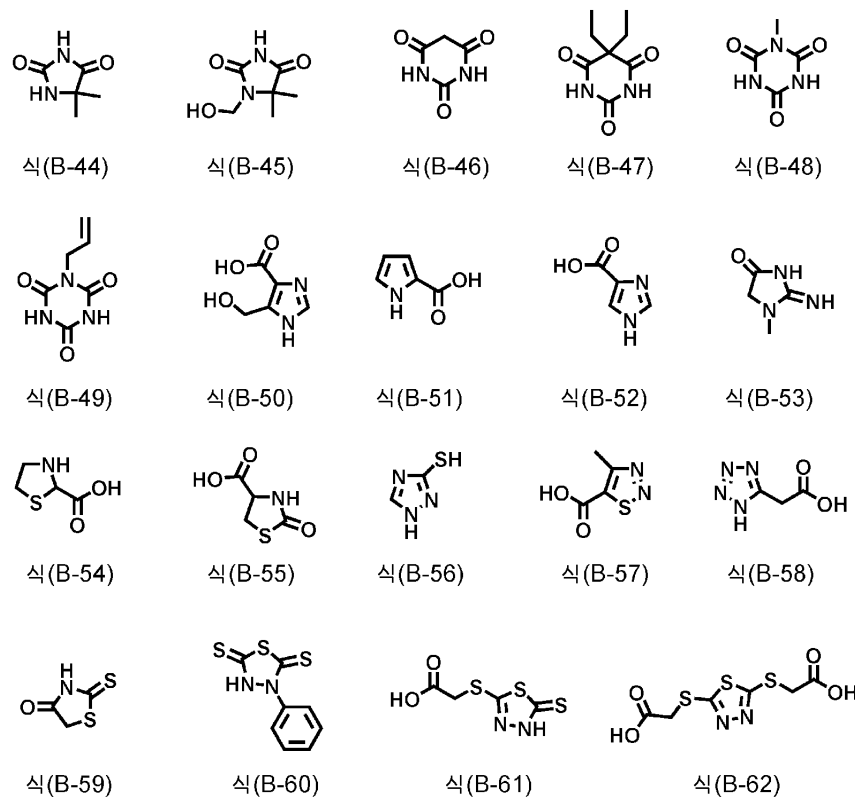
[0139]

[0140] [화학식 24]



[0141]

[0142] [화학식 25]



[0143]

[0144] 본원의 반응 생성물의 중량평균분자량(Mw)이, 예를 들어 300~4,000이고, 400~3,000이고, 또는 500~2,000이다.

[0145] [용매]

[0146] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 각 성분을, 유기용매에 용해시킴으로써 제조할 수 있고, 균일한 용액상태로 이용된다.

[0147] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 용매로는, 상기 화합물, 또는 그의 반응 생성물을 용해할 수 있는 용매이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은 균일한

용액상태로 이용되는 것이므로, 그 도포성능을 고려하면, 리소그래피공정에 일반적으로 사용되는 용매를 병용하는 것이 주장된다.

[0148] 상기 유기용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 시클로헥탄온, 4-메틸-2-펜탄올, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 2-하이드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산2-하이드록시에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헥탄온, 메톡시시클로펜탄, 아니솔, γ -부티로락톤, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 및 N,N-디메틸아세트아미드를 들 수 있다. 이들 용제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0149] 이들 용매 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0150] [가교촉매]

[0151] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 임의성분으로서, 가교반응을 촉진시키기 위해, 가교촉매를 함유할 수 있다. 해당 가교촉매로는, 산성 화합물, 염기성 화합물에 더하여, 열에 의해 산 또는 염기가 발생하는 화합물을 이용할 수 있다. 산성 화합물로는, 설펡산 화합물 또는 카르본산 화합물을 이용할 수 있고, 열에 의해 산이 발생하는 화합물로는, 열산발생제를 이용할 수 있다.

[0152] 설펡산 화합물 또는 카르본산 화합물로서, 예를 들어, 페놀설펡산, p-톨루엔설펡산, 트리플루오로메탄설펡산, 피리디늄트리플루오로메탄설펡소네이트, 피리디늄-p-톨루엔설펡소네이트(피리디늄-p-페놀설펡산), 살리실산, 캄퍼설펡산, 5-설펡살리실산, 4-클로로벤젠설펡산, 4-하이드록시벤젠설펡산, 피리디늄-4-하이드록시벤젠설펡산, 벤젠디설펡산, 1-나프탈렌설펡산, 4-니트로벤젠설펡산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산을 들 수 있다.

[0153] 열산발생제로서, 예를 들어, K-PURE [등록상표] CXC-1612, 동(同) CXC-1614, 동 TAG-2172, 동 TAG-2179, 동 TAG-2678, 동 TAG-2689(이상, King Industries사제), 및 SI-45, SI-60, SI-80, SI-100, SI-110, SI-150(이상, 삼신화학공업주식회사제)을 들 수 있다.

[0154] 이들 가교촉매는, 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, 염기성 화합물로는, 아민 화합물 또는 수산화암모늄 화합물을 이용할 수 있고, 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로는, 요소를 이용할 수 있다.

[0155] 아민 화합물로서, 예를 들어, 트리에탄올아민, 트리부탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리노말프로필아민, 트리아소프로필아민, 트리노말부틸아민, 트리-tert-부틸아민, 트리노말옥틸아민, 트리아소프로판올아민, 페닐디에탄올아민, 스테아릴디에탄올아민, 및 디아자비스클로옥탄 등의 제3급아민, 피리딘 및 4-디메틸아미노피리딘 등의 방향족 아민을 들 수 있다. 또한, 벤질아민 및 노말부틸아민 등의 제1급아민, 디에틸아민 및 디노말부틸아민 등의 제2급아민도 아민 화합물로서 들 수 있다. 이들 아민 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0156] 수산화암모늄 화합물로는, 예를 들어, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄, 수산화벤질트리에틸암모늄, 수산화세틸트리메틸암모늄, 수산화페닐트리메틸암모늄, 수산화페닐트리에틸암모늄을 들 수 있다.

[0157] 또한, 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로는, 예를 들어, 아미드기, 우레탄기 또는 아지리딘기와 같은 열불안 정성기를 가지며, 가열함으로써 아민을 생성하는 화합물을 사용할 수 있다. 그 밖에, 요소, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 벤질디메틸페닐암모늄클로라이드, 벤질도데실디메틸암모늄클로라이드, 벤질트리부틸암모늄클로라이드, 콜린클로라이드도 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로서 들 수 있다.

[0158] 상기 레지스트 하층막 형성 조성물이 가교촉매를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대해, 0.0001~20질량%, 바람직하게는 0.01~15질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~10질량%이다.

[0159] 상기 중에서도, 산성 화합물 및/또는 열에 의해 산이 발생하는 화합물(가교산촉매)이 바람직하다.

[0160] [가교제]

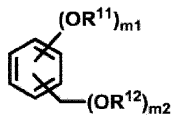
[0161] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 가교제성분을 포함할 수 있다. 그 가교제로는, 멜라민계, 치환요소계, 또는 그들의 폴리머계 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성 치환기를 갖는 가교제이며, 메톡시메틸화글리콜우릴(예를 들어, 테트라메톡시메틸글리콜우릴), 부톡시메틸화글리콜우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 부톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메톡시메틸화티오요소, 또는 메톡시메틸화티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

[0162] 이들 중에서도 메톡시메틸화글리콜우릴(예를 들어, 테트라메톡시메틸글리콜우릴)이 바람직하다.

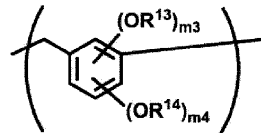
[0163] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성 치환기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있다.

[0164] 이 화합물은 하기 식(5-1)의 부분구조를 갖는 화합물이나, 하기 식(5-2)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0165] [화학식 26]



식(5-1)



식(5-2)

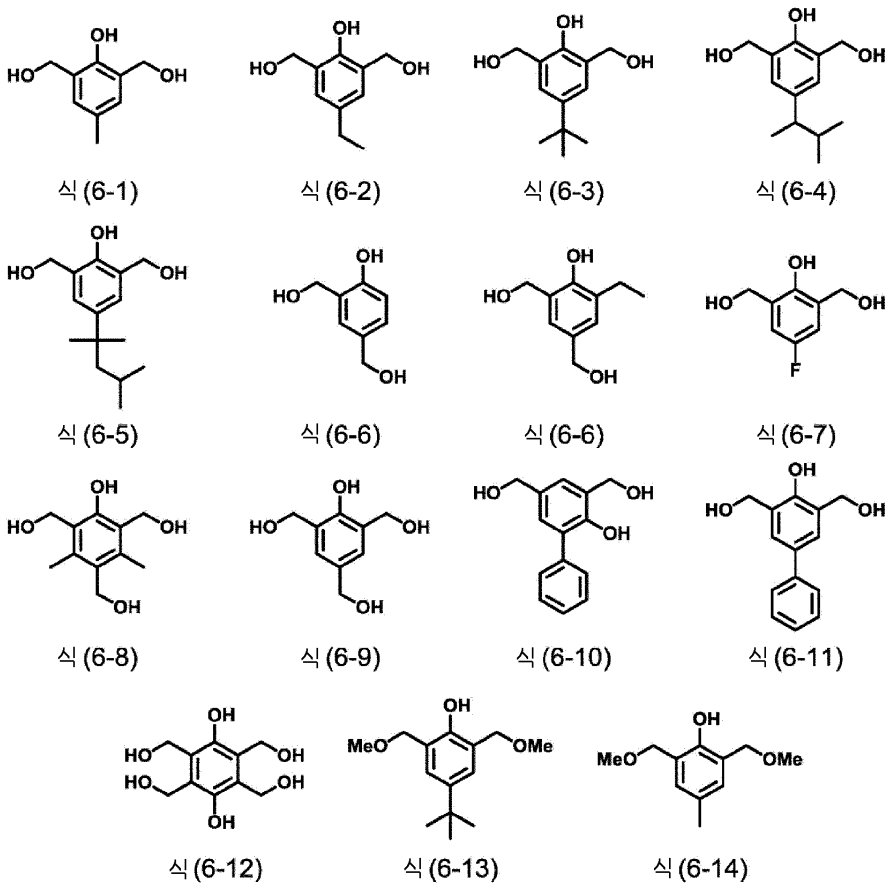
[0166]

[0167] 상기 R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴는 수소원자 또는 탄소원자수 1~10의 알킬기이다. m₁, m₂, m₃ 및 m₄는 각각 0~3의 정수를 나타낸다. 탄소원자수 1~10의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.

[0168] m₁은 1≤m₁≤6-m₂, m₂는 1≤m₂≤5, m₃은 1≤m₃≤4-m₂, m₄는 1≤m₄≤3을 각각 만족한다.

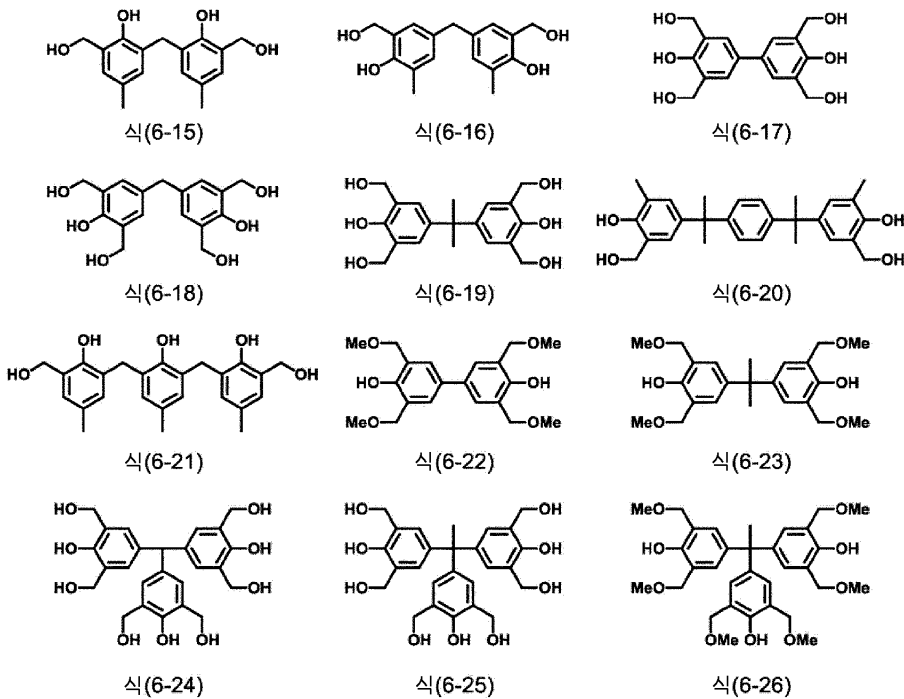
[0169] 식(5-1) 및 식(5-2)의 화합물, 폴리머, 올리고머는 이하에 예시된다.

[0170] [화학식 27]



[0171]

[0172] [화학식 28]



[0173]

[0174] 상기 화합물은 아사히유기제공업(주), 혼슈화학공업(주)의 제품으로서 입수할 수 있다. 예를 들어 상기 가교제 중에서 식(6-22)의 화합물은 아사히유기제공업(주), 상품명 TMOM-BP로서 입수할 수 있다.

[0175] 가교제의 첨가량은, 사용하는 도포용제, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변

동하는데, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대해 0.001~80질량%, 바람직하게는 0.01~50질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~40질량%이다. 이들 가교제는 자기축합에 의한 가교반응을 일으키는 경우도 있으나, 본 발명의 상기의 폴리머 중에 가교성 치환기가 존재하는 경우는, 이들 가교성 치환기와 가교반응을 일으킬 수 있다.

[0176] [계면활성제]

[0177] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 임의성분으로서, 반도체기판에 대한 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 함유할 수 있다. 상기 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 [등록상표] EF301, 동 EF303, 동 EF352(미쯔비시머테리얼전자화학주식회사제), 메가팍 [등록상표] F171, 동 F173, 동 R-30, 동 R-30N, 동 R-40, 동 R-40-LM(DIC주식회사제), 플루오라드 FC430, 동 FC431(스미토모쓰리엠주식회사제), 아사히가드 [등록상표] AG710, 서플론 [등록상표] S-382, 동 SC101, 동 SC102, 동 SC103, 동 SC104, 동 SC105, 동 SC106(아사히글라스주식회사제) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산폴리머 KP341(신에쓰화학공업주식회사제)을 들 수 있다. 이들 계면활성제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 상기 레지스트 하층막 형성 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대해, 0.0001~10질량%, 바람직하게는 0.01~5질량%이다.

[0178] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 고형분은 통상 0.1~70질량%, 바람직하게는 0.1~60질량%로 한다. 고형분은 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 용매를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 있어서의 본원의 화합물 또는 반응생성물의 비율은, 1~100질량%, 1~99.9질량%, 50~99.9질량%, 50~95질량%, 50~90질량%의 순으로 바람직하다.

[0179] [기타 성분]

[0180] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 흡광제, 레올로지조정제, 접착보조제 등을 첨가할 수 있다. 레올로지조정제는, 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키는데 유효하다. 접착보조제는, 반도체기판 또는 레지스트와 하층막의 밀착성을 향상시키는데 유효하다.

[0181] 흡광제로는 예를 들어, 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC출판)이나 「염료편람」(유기합성화학협회편)에 기재된 시판의 흡광제, 예를 들어, C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 및 124; C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 및 73; C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 및 210; C.I. Disperse Violet 43; C.I. Disperse Blue 96; C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 및 163; C.I. Solvent Orange 2 및 45; C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 및 49; C.I. Pigment Green 10; C.I. Pigment Brown 2 등을 호적하게 이용할 수 있다. 상기 흡광제는 통상, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대해 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하의 비율로 배합된다.

[0182] 레올로지조정제는, 주로 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키고, 특히 베이킹공정에 있어서, 레지스트 하층막의 막두께균일성의 향상이나 홀 내부에의 레지스트 하층막 형성 조성물의 충전성을 높일 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산유도체, 디노말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트, 옥틸데실아디페이트 등의 아디프산유도체, 디노말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말레이트 등의 말레산유도체, 메틸올레이트, 부틸올레이트, 테트라하이드로푸르푸릴올레이트 등의 올레산유도체, 또는 노말부틸스테아레이트, 글리세틸스테아레이트 등의 스테아르산유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지조정제는, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대해 통상 30질량% 미만의 비율로 배합된다.

[0183] 접착보조제는, 주로 기판 혹은 레지스트와 레지스트 하층막 형성 조성물의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리되지 않도록 할 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸메틸올클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸

디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸메틸올에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류, 메틸올트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등의 실란류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸, 메르캅토피리미딘 등의 복소환식 화합물이나, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소, 또는 티오요소 화합물을 들 수 있다. 이들 접착보조제는, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대해 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만의 비율로 배합된다.

- [0184] [레지스트 하층막, 패터닝된 기판의 제조방법 및 반도체장치의 제조방법]
- [0185] 이하, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 제조되는 레지스트 하층막, 패터닝된 기판의 제조방법 및 반도체장치의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0186] (레지스트 하층막)
- [0187] 본 발명에 따른 레지스트 하층막은, 상기한 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.
- [0188] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물이 도포되는 반도체기판으로는, 예를 들어, 실리콘웨이퍼, 게르마늄웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물 반도체웨이퍼를 들 수 있다.
- [0189] 표면에 무기막이 형성된 반도체기판을 이용하는 경우, 해당 무기막은, 예를 들어, ALD(원자층퇴적)법, CVD(화학기상퇴적)법, 반응성스퍼터법, 이온플레이팅법, 진공증착법, 스피코팅법(스핀온글라스: SOG)에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)막, 질화티탄막, 질화산화티탄막, 텅스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다.
- [0190] 이러한 반도체기판 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이킹함으로써 레지스트 하층막을 형성한다. 베이킹 조건으로는, 베이킹온도 100℃~400℃, 베이킹시간 0.3분~60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 베이킹온도 120℃~350℃, 베이킹시간 0.5분~30분간, 보다 바람직하게는, 베이킹온도 150℃~300℃, 베이킹시간 0.8분~10분간이다.
- [0191] 형성되는 레지스트 하층막의 막두께로는, 예를 들어 0.001 μm (1nm)~10 μm , 바람직하게는 0.002 μm (2nm)~1 μm , 보다 바람직하게는 0.005 μm (5nm)~0.5 μm (500nm)이다. 베이킹시의 온도가, 상기 범위보다 낮은 경우에는 가도가 불충분해진다. 한편, 베이킹시의 온도가 상기 범위보다 높은 경우는, 레지스트 하층막이 열에 의해 분해되는 경우가 있다.
- [0192] (패터닝된 기판의 제조방법)
- [0193] 패터닝된 기판의 제조방법은 이하의 공정을 거친다. 통상, 레지스트 하층막의 위에 포토레지스트층을 형성하여 제조된다. 레지스트 하층막의 위에 자체 공지의 방법으로 도포, 소성하여 형성되는 포토레지스트로는 노광에 사용되는 광으로 감광하는 것이면 특별히 한정은 없다. 네가티브형 포토레지스트 및 포지티브형 포토레지스트 중 어느 것이나 사용가능하다. 노블락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드설폰산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리가용성 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 및 산에 의해 분해되어 알칼리용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트 등이 있다. 예를 들어, JSR(주)제 상품명 V146G, 쉬플리사제 상품명 APEX-E, 스미토모화학공업(주)제 상품명 PAR710, 및 신에쓰화학공업(주)제 상품명 AR2772, SEPR430 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, Proc.SPIE, Vol.3999, 330-334(2000), Proc.SPIE, Vol.3999, 357-364(2000)나 Proc.SPIE, Vol.3999, 365-374(2000)에 기재되어 있는 바와 같은, 함불소원자폴리머계 포토레지스트를 들 수 있다.
- [0194] 노광은, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통과하여 행해지고, 예를 들어, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저, EUV(극단자외선) 또는 EB(전자선)가 사용된다. 현상에는 알칼리현상액이 이용되며, 현상온도 5℃~50℃, 현상시간 10초~300초로부터 적당히 선택된다. 알칼리현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산

화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 콜린 등의 제4급암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상아민류 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 콜린이다. 추가로, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리현상액을 대신하여, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토투레지스트의 알칼리용해속도가 향상되어 있지 않은 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다. 상기 공정을 거쳐, 상기 레지스트가 패터닝된 기판을 제조할 수 있다.

[0195] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막을 드라이에칭한다. 그 때, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있는 경우, 그 무기막의 표면을 노출시키고, 이용한 반도체기판의 표면에 상기 무기막이 형성되어 있지 않은 경우, 그 반도체기판의 표면을 노출시킨다. 그 후 기판을 자체 공지의 방법(드라이에칭법 등)에 의해 기판을 가공하는 공정을 거쳐, 반도체장치를 제조할 수 있다.

[0196] 실시예

[0197] 본 명세서의 하기 합성예에 나타내는 폴리머의 중량평균분자량(Mw)은, 겔퍼미에이션크로마토그래피(이하, GPC라 약칭한다)에 의한 측정결과이다. 측정에는 토소(주)제 GPC장치를 이용하고, 측정조건 등은 다음과 같다.

[0198] GPC컬럼: Shodex [등록상표] · Asahipak [등록상표] (쇼와덴코(주))

[0199] 컬럼온도: 40℃

[0200] 용매: 테트라하이드로푸란(THF)

[0201] 유량: 0.35ml/min

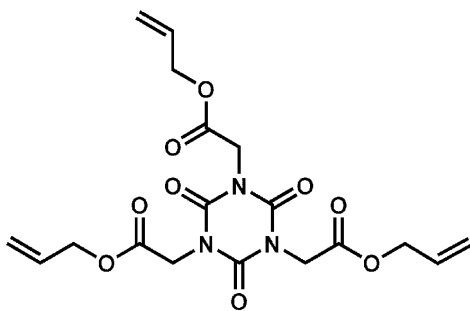
[0202] 표준시료: 폴리스티렌(토소(주))

[0203] (원료모노머의 합성)

[0204] <합성예 1>

[0205] 미국특허 제3230220호 명세서에 기재된 방법에 따라 합성한 트리카르복시메틸이소시아눌산(TAICA) 38.70g, N-메틸-2-피롤리돈(칸토화학(주)제) 300.00g, 알릴브로마이드(도교화학공업(주)제) 70.91g, 탄산칼륨(칸토화학(주)제) 79.38g을 투입하고, 80-90℃까지 승온하였다. 그 후, 2시간 반응을 행하여 반응이 항량이 된 것을 확인하였다. 반응종료 후, 톨루엔(칸토화학(주)제) 580.50g을 추가하였다. 여과를 행하고, 물 580.50g으로 3회 수세하였다. 유기층을 농축건조한 후에 에탄올(칸토화학(주)제) 387.00g을 투입하고, 20-30℃에서 30분 교반하였다. 교반종료 후, 여과하고, 얻어진 결정을 건조한 결과, 식(A1-1)로 표시되는 목적의 생성물(트리알릴아세테이트이소시아눌산: TAAICA)을 44.32g, 수율 85.2%로 얻었다.

[0206] [화학식 29]



식(A1-1)

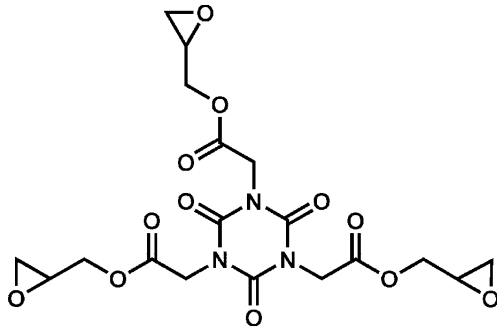
[0207]

[0208] <합성예 2>

[0209] 합성예 1에서 합성한 TAAICA 44.32g, 클로로포름(칸토화학(주)제) 443.20g을 투입하고, 거기에 m-클로로과안식

향산(도쿄화학공업(주)제) 125.06g을 첨가하였다. 47시간 반응을 행하였다. 반응종료 후, 클로로포름(칸토화학(주)제) 88.64g을 추가하였다. 다시, 5%탄산수소나트륨(칸토화학(주)제) 886.40g으로 세정하였다. 계속해서, 10%아황산나트륨(칸토화학(주)제) 443.20g, 5%탄산수소나트륨(칸토화학(주)제) 886.40g으로 세정하고, 다시 물 443.20g으로 2회 세정하였다. 농축 후, 컬럼정제를 행하였다. 컬럼정제 후, 식(A1-2)로 표시되는 목적의 생성물(트리글리시딜아세테이트이소시아놀산: TAGICA)을 41.31g, 수율 83.7%로 얻었다.

[0210] [화학식 30]



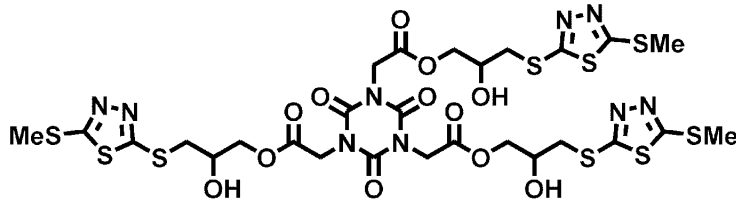
식(A1-2)

[0211]

[0212] <합성예 3>

[0213] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 2-메르캅토-5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸 5.22g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 42.05g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 23시간 가열교반하여, 식(A1-3)에 해당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 1000이었다.

[0214] [화학식 31]



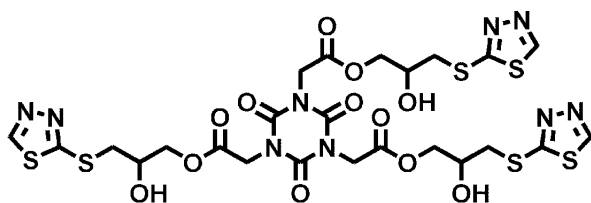
식(A1-3)

[0215]

[0216] <합성예 4>

[0217] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 2-메르캅토-1,3,4-티아디아졸 3.82g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 36.91g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 4시간 가열교반하여, 식(A1-4)에 해당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 850이었다.

[0218] [화학식 32]



식(A1-4)

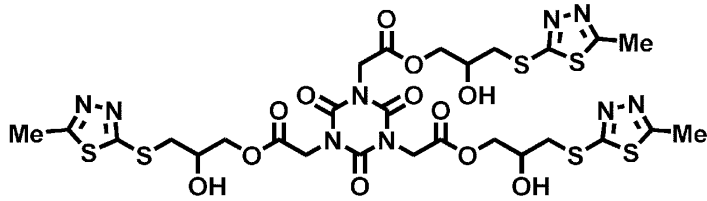
[0219]

[0220] <합성예 5>

[0221] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 2-메르캅토-5-메틸-1,3,4-티아디아졸 4.20g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드

드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 38.42g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 22시간 가열교반하여, 식(A1-5)에 상당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 800이었다.

[0222] [화학식 33]



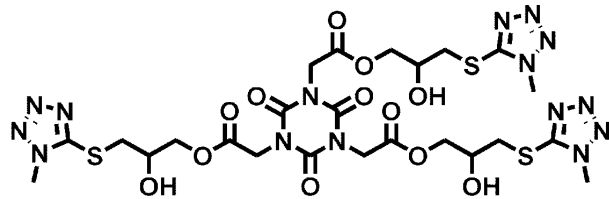
식(A1-5)

[0223]

[0224] <합성예 6>

[0225] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 5-메르캅토-1-메틸테트라졸 3.69g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 36.37g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 24시간 가열교반하여, 식(A1-6)에 상당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 800이었다.

[0226] [화학식 34]



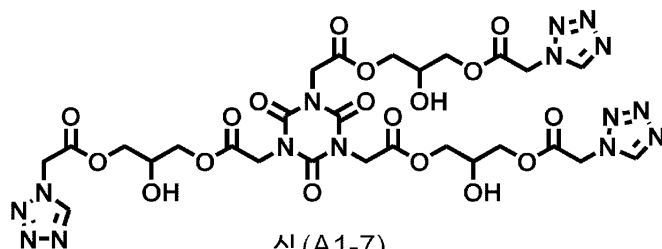
식(A1-6)

[0227]

[0228] <합성예 7>

[0229] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 1H-테트라졸-1-아세트산 4.07g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 37.89g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 24시간 가열교반하여, 식(A1-7)에 상당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 850이었다.

[0230] [화학식 35]



식(A1-7)

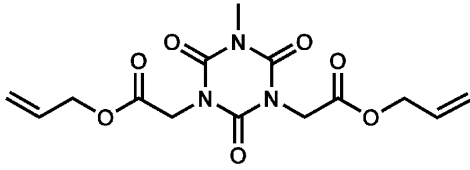
[0231]

[0232] <합성예 8>

[0233] 특허공보(WO2017/208910)에 기재된 방법에 따라서 합성한 메틸이소시아눌산(Me-ICA) 10.00g, 탄산칼륨(칸토화학(주)제) 14.49g, 알릴클로로아세테이트(알드리치제) 20.48g, N,N-디메틸포름아미드(칸토화학(주)제) 40.00g을 투입하고 60℃에서 25시간 교반하였다. 톨루엔(칸토화학(주)제) 100.00g을 투입하고, 여과하였다. 거기에 물 100.00g을 추가하고, 50℃에서 분액하였다. 얻어진 유기층에 다시 물 100.00g을 추가하고, 50℃에서 분액하였다. 얻어진 유기층을 농축함으로써, 식(B1-1)로 표시되는 목적의 생성물(메틸디알릴아세테이트이소시아눌산:

Me-DAAICA)을 20.51g, 수율 86.5%로 얻었다.

[0234] [화학식 36]



식(B1-1)

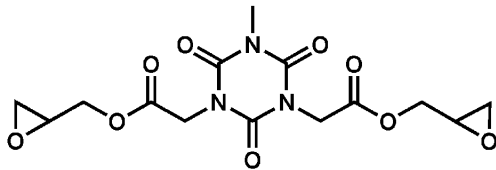
[0235]

<합성예 9>

[0236]

[0237] 합성예 8에서 얻어진 Me-DAAICA 20.51g, 클로로포름(칸토화학(주)제) 153.83g을 투입하고, 거기에, m-클로로과 안식향산(도교화성공업(주)제) 38.52g을 첨가하였다. 71시간 반응을 행하여, 반응이 항량이 된 것을 확인하였다. 반응종료 후, 클로로포름(칸토화학(주)제) 205.10g, 5중량%탄산수소나트륨(칸토화학(주)제) 410.20g을 추가하였다. 분액을 행하여, 얻어진 유기층에 10중량%아황산나트륨(칸토화학(주)제) 205.10g을 투입하였다. 재차, 분액을 행하여 얻어진 유기층에 5중량%탄산수소나트륨(칸토화학(주)제) 410.20g을 투입하였다. 그 후, 분액을 행하여, 얻어진 유기층에 물 205.10g을 첨가하여 2회 세정을 행하였다. 유기층을 농축건조한 후에 컬럼정제를 행하여, 식(B1-2)로 표시되는 목적의 생성물(메틸디글리시딜아세테이트이소시아눌산: Me-DAGICA)을 10.46g, 수율 46.6%로 얻었다.

[0238] [화학식 37]



식(B1-2)

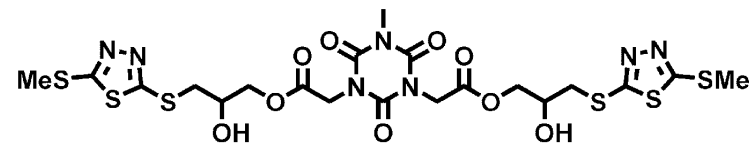
[0239]

<합성예 10>

[0240]

[0241] 합성예 9에서 얻어진 Me-DAGICA 5.00g, 2-메르캅토-5-메틸티오-1,3,4-티아디아졸 4.60g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.13g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 38.91g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 23시간 가열교반하여, 식(B1-3)에 상당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 600이었다.

[0242] [화학식 38]



식(B1-3)

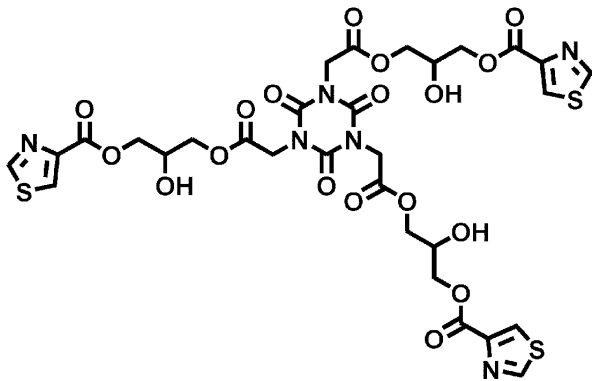
[0243]

<합성예 11>

[0244]

[0245] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 티아졸-4-카르복산 4.10g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 38.02g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 24시간 가열교반하여, 식(A1-8)에 상당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 1200이었다.

[0246] [화학식 39]



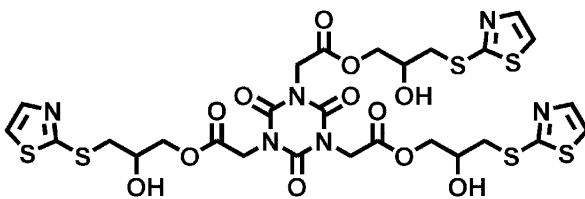
식(A1-8)

[0247]

[0248] <합성예 12>

[0249] 합성예 2에서 얻어진 TAGICA 5.00g, 2-메르캅토티아졸 3.72g, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드 0.41g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 36.50g을 첨가한 반응플라스크 중을 질소분위기하, 105℃에서 24시간 가열교반하여, 식(A1-9)에 상당하는 반응생성물이 얻어졌다. GPC에 의한 폴리스티렌환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw는 760이었다.

[0250] [화학식 40]



식(A1-9)

[0251]

[0252] (조성물 조제)

[0253] [실시예 1]

[0254] 합성예 3에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0255] [실시예 2]

[0256] 합성예 4에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0257] [실시예 3]

[0258] 합성예 5에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0259]

[실시예 4]

[0260]

합성예 6에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0261]

[실시예 5]

[0262]

합성예 7에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0263]

[실시예 6]

[0264]

합성예 10에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0265]

[실시예 7]

[0266]

합성예 11에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0267]

[실시예 8]

[0268]

합성예 12에서 얻어진 반응생성물 0.23g을 포함하는 용액 1.23g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.06g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.001g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0269]

[비교예 1]

[0270]

W02009/096340의 합성예 1에 기재된 방법으로 얻어진 반응생성물 0.72g을 포함하는 용액 3.58g에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 88.43g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 9.90g, 테트라메톡시메틸글리콜우릴(닛폰사이테크인더스트리즈(주), 상품명: POWDERLINK [등록상표] 1174) 0.18g, 페놀설포산(도쿄화학공업(주)) 0.01g, 및 계면활성제(다이닛폰인키화학공업(주), 상품명: R-40) 0.01g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 후, 구멍직경 0.02 μm 의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 조제하였다.

[0271]

(드라이에칭속도의 측정)

[0272]

실시예 1~8 및 비교예 1에서 조제된 레지스트 하층막 형성용 조성물을, 각각 스피너에 의해 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 핫플레이트 상, 205°C에서 1분간 베이킹하여, 각각 막두께 100nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이들을 삼코(주)제 드라이에칭장치(RIE-10NR)를 이용하고, 드라이에칭가스로서 CF_4 를 사용하는 조건하에서 드라이에칭속도(단위시간당 막두께의 감소량)를 측정하였다. 비교예 1로부터 얻어지는 레지스트 하층막의 에칭선택비를 1.00으로 한 경우의 각 하층막의 에칭선택비를 표 1에 나타낸다.

표 1

예	에칭선택비 (CF ₄)
실시예 1	1. 5 1
실시예 2	1. 4 4
실시예 3	1. 3 3
실시예 4	1. 4 2
실시예 5	1. 3 6
실시예 6	1. 5 5
실시예 7	1. 1 5
실시예 8	1. 1 4
비교예 1	1. 0 0

[0273]

[0274]

상기의 결과로부터 실시예 1~8은 비교예 1보다 충분히 높은 에칭선택성을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 그 결과, 본 발명에 의해 얻어지는 레지스트 하층막 형성용 조성물은 레지스트 하층막의 드라이에칭시의 에칭시간을 단축할 수 있고, 레지스트 하층막을 드라이에칭으로 제거할 때에, 레지스트막두께가 감소하는 바람직하지 않은 현상을 억제할 수 있다. 나아가, 드라이에칭시간을 단축할 수 있는 점은, 레지스트 하층막의 하지기판에 대해 바람직하지 않은 에칭테미지를 억제할 수 있으므로, 레지스트 하층막으로서 특히 유용하다.

[0275]

(광학파라미터의 평가)

[0276]

본 명세서에 기재된 실시예 1~8 및 비교예 1에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을, 각각 스핀코터로 실리콘웨이퍼 상에 도포(스핀코트)하였다. 도포 후의 실리콘웨이퍼를 핫플레이트 상에서 205℃, 1분간 가열하여, 레지스트 하층막 형성 조성물(막두께 30nm)을 형성하였다. 그리고, 이들 레지스트 하층막 형성 조성물을 분광 엘립소미터(제품명: VUV-VASE VU-302, J.A.Woollam사제)를 이용하고, 파장 193nm에서의 n값(굴절률) 및 k값(감쇠계수 또는 흡광계수)을 측정하였다. 광학파라미터의 측정결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

예	n/k @ 193nm
실시예 1	1. 93 / 0. 26
실시예 2	1. 93 / 0. 24
실시예 3	1. 92 / 0. 21
실시예 4	1. 87 / 0. 21
실시예 5	1. 85 / 0. 17
실시예 6	1. 94 / 0. 28
실시예 7	1. 76 / 0. 26
실시예 8	1. 90 / 0. 23
비교예 1	1. 94 / 0. 28

[0277]

[0278]

산업상 이용가능성

[0279]

본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 특히 고드라이에칭속도를 갖는 레지스트 하층막을 제공하는 것이다.