



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월29일

(11) 등록번호 10-2800934

(24) 등록일자 2025년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) **H01L 21/02** (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01) **H01L 21/308** (2006.01)
H01L 21/311 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
H01L 21/02057 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7037898
- (22) 출원일자(국제) 2021년03월29일
 심사청구일자 2024년02월01일
- (85) 번역문제출일자 2022년10월28일
- (65) 공개번호 10-2022-0162755
- (43) 공개일자 2022년12월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/013164
- (87) 국제공개번호 WO 2021/200769
 국제공개일자 2021년10월07일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2020-060092 2020년03월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2008039811 A*
 KR1020190140998 A*
 WO2018203464 A1
 JP2008026600 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1고
- (72) 발명자
하시모토, 유토
 일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료과학 연구소내
- 니시타, 토키오**
 일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료과학 연구소내
- 엔도, 유키**
 일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료과학 연구소내
- (74) 대리인
 특허법인씨엔에스(유)

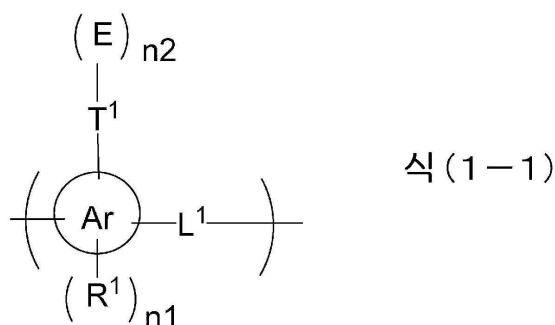
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 약액 내성 보호막

(57) 요약

반도체기판가공시에 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크(보호)기능, 또한 보존안정성이 우수한 보호막 형성 조성물 및 이 조성물을 이용하여 제조한 보호막, 레지스트패턴부착 기관 및 반도체장치의 제조방법을 제공하는 것이다. 하기 식(1-1):



(식(1-1) 중, Ar은 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 나타내고, R¹은 하이드록시기, 메틸기로 보호되어 있을 수도 있는 메르캅토기, 메틸기로 보호되어 있을 수도 있는 아미노기, 할로게노기 또는, 헤테로원자로 치환 혹은 중단되어 있을 수도 있고 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기를 나타내고, n1은 0~3의 정수를 나타내고, n2는 1 또는 2를 나타내고, L¹은 단결합 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내

(뒷면에 계속)

고, E는 에폭시기를 나타내고, T¹은 n2=1일 때, 단결합, 에테르결합, 에스테르결합, 또는 아미드결합으로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, T¹은 n2=2일 때, 질소원자 또는 아미드결합을 나타낸다)로 표시되는 단위구조를 갖는 중합체, 열중합개시제 및 용제를 포함하는, 반도체용 웨트etching액에 대한 보호막 형성 조성물이다.

(52) CPC특허분류

H01L 21/30604 (2013.01)

H01L 21/3081 (2013.01)

H01L 21/3086 (2013.01)

H01L 21/31111 (2013.01)

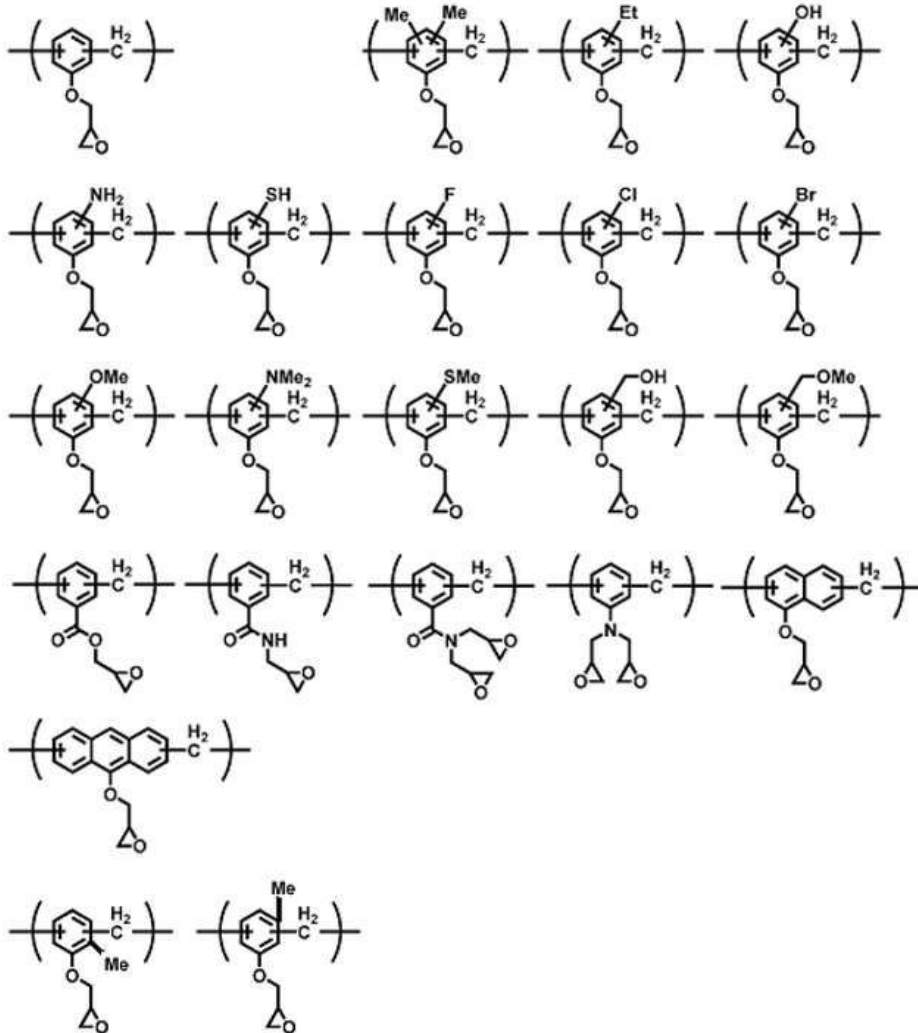
H01L 21/31144 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 단위구조:



를 갖는 중합체, 열중합개시제 및 용제를 포함하는, 반도체용 웨트etching액에 대한 보호막 형성 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열중합개시제가, 열양이온 중합개시제인, 반도체용 웨트etching액에 대한 보호막 형성 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 열양이온 중합개시제가, 오염염 화합물인, 반도체용 웨트etching액에 대한 보호막 형성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 반도체용 웨트에칭액이, 과산화수소수를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.

청구항 6

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 것을 특징으로 하는 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막.

청구항 7

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정, 이 보호막 상에 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴부착 기관의 제조방법.

청구항 8

표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, 제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭하여 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용하여 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 웨트에칭 및/또는 세정하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 특히 반도체용 웨트에칭액에 대한 내성이 우수한 보호막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 보호막을 적용한 레지스트패턴부착 기관의 제조방법, 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체제조에 있어서, 기관과 그 위에 형성되는 레지스트막과의 사이에 레지스트 하층막을 마련하고, 원하는 형상의 레지스트패턴을 형성하는 리소그래피 프로세스는 널리 알려져 있다. 레지스트패턴을 형성한 후에 기관의 가공을 행하는데, 그 공정으로는 드라이에칭이 주로 이용되는데, 기관중에 따라서는 웨트에칭이 이용되는 경우가 있다. 특허문헌 1 및 2에는, 특정의 화합물을 포함하는 과산화수소 수용액에 대한 보호막 형성 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제공개 제2018/052130호 공보
(특허문헌 0002) 국제공개 제2018/203464호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 레지스트 하층막을 에칭마스크로서 이용하여, 하지기판의 가공을 웨트에칭으로 행하는 경우, 레지스트 하층막에는 하지기판 가공시에 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크기능(즉, 마스크되어 있는 부분은 기관을 보호할 수 있다)이 요구되고 있다. 이러한 경우, 이 레지스트 하층막은 기관에 대한 보호막으로서 이용되게 된다.

[0005] 종래, 웨트에칭액의 일종인 SC-1(암모니아-과산화수소용액)에 대한 내성을 발현시키기 위해서는, 저분자 화합

물(예를 들어 몰식자산)을 첨가제로서 적용하는 수법이 이용되고 있었는데, 상기의 과제를 해결하기에는 한계가 있었다.

본 발명의 목적은, 상기의 과제를 해결하는 것이다.

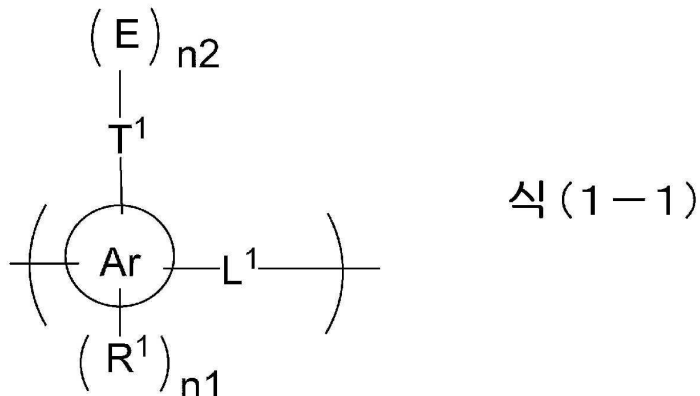
과제의 해결 수단

본 발명은 이하를 포함한다.

[1]

하기 식(1-1):

[화학식 1]



(식(1-1) 중, Ar은 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 나타내고, R¹은 하이드록시기, 메틸기로 보호되어 있을 수도 있는 메르캅토기, 메틸기로 보호되어 있을 수도 있는 아미노기, 할로게노기 또는, 헤테로원자로 치환 혹은 중단되어 있을 수도 있고 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기를 나타내고, n₁은 0~3의 정수를 나타내고, n₂는 1 또는 2를 나타내고, L¹은 단결합 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, E는 에폭시기를 나타내고, T¹은 n₂=1일 때, 단결합, 에테르결합, 에스테르결합 또는 아미드결합으로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, T¹은 n₂=2일 때, 질소원자 또는 아미드결합을 나타낸다)로 표시되는 단위구조를 갖는 중합체, 열중합개시제 및 용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.

[2]

상기 L¹이, 하기 식(1-2):

[화학식 2]



(식(1-2) 중, R², R³은, 서로 독립적으로 수소원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기를 나타내고, R², R³은 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성할 수도 있다)로 표시되는, [1]에 기재된 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.

[3]

상기 열중합개시제가, 열양이온 중합개시제인, [1]에 기재된 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.

[4]

상기 열양이온 중합개시제가, 오늄염 화합물인, [3]에 기재된 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.

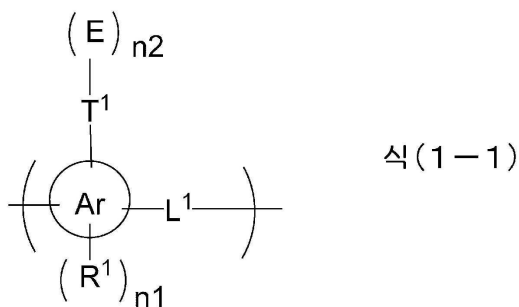
- [0022] [5]
- [0023] 상기 반도체용 웨트에칭액이, 과산화수소수를 포함하는, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.
- [0024] [6]
- [0025] [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 조성물인 것을 특징으로 하는 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막.
- [0026] [7]
- [0027] [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막으로서의 보호막을 형성하는 공정, 이 보호막 상에 레지스트막을 형성하고, 이어서 노광, 현상하여 레지스트패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.
- [0028] [8]
- [0029] 표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭하여 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용하여 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 웨트에칭 및/또는 세정하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 보호막 형성 조성물은, 반도체제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 하지기판 가공시에 웨트에칭액에 대한 양호한 마스크기능을 가짐으로써, 반도체기판의 미세가공을 용이하게 행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] <보호막 형성 조성물>
- [0032] 본원의 보호막 형성 조성물은, 하기 식(1-1):
- [0033] [화학식 3]



- [0034]
- [0035] (식(1-1) 중, Ar은 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 나타내고, R¹은 상기 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환이 포함하는 수소원자의 치환기로서의 하이드록시기, 메틸기로 보호되어 있을 수도 있는 메르캅토기, 메틸기로 보호되어 있을 수도 있는 아미노기, 할로게노기 또는, 헤테로원자로 치환 혹은 중단되어 있을 수도 있고 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기를 나타내고, n₁은 0~3의 정수를 나타내고, n₂는 1 또는 2를 나타내고, L¹은 단결합 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, E는 에폭시기를 나타내고, T¹은 n₂=1일 때, 단결합 또는, 에테르결합, 에스테르결합 혹은 아미드결합으로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내고, T¹은 n₂=2일 때, 질소원자 또는 아미드결합을 나타낸다)로 표시되는 단위구조를 갖는 중합체, 열중합개시제 및 용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물이다.

- [0036] 상기 R^1 은, 탄소원자수 1~10의 알콕시기일 수도 있다.
- [0037] 탄소원자수 1~10의 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, 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기 및 n-노닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0038] 상기 식(1-1)로 표시되는 단위구조는, 1종류여도 2종 이상의 조합이어도 된다. 예를 들어 Ar이 동일종류인 복수의 단위구조를 갖는 공중합체일 수도 있고, 예를 들어 Ar이 벤젠환을 포함하는 단위구조와, 나프탈렌환을 갖는 단위구조를 갖는 것과 같은, Ar의 종류가 상이한, 복수의 단위구조를 갖는 공중합체도 본원의 기술범위로부터 배제되지 않는다.
- [0039] 상기 「중단되어 있을 수도 있다」란 탄소원자수 2~10의 알킬렌기의 경우, 상기 알킬렌기 중의 어느 탄소-탄소 원자간이 헤테로원자(즉 산소의 경우는 에테르결합, 황의 경우는 설파이드결합), 에스테르결합 혹은 아마이드결합으로 중단되어 있는 것을 말하고, 탄소원자수 1(즉 메틸렌기)에서는, 메틸렌기의 탄소의 어느 일방에 헤테로원자(즉 산소의 경우는 에테르결합, 황의 경우는 설파이드결합), 에스테르결합 혹은 아마이드결합을 갖는 것을 말한다.
- [0040] 상기 T^1 은 $n_2=1$ 일 때, 단결합, 에테르결합, 에스테르결합 또는 아마이드결합으로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내는데, 에테르결합과 메틸렌기의 조합(즉 식(1-1)의 「-T1-(E) n_2 」가 글리시딜에테르기인 경우), 에스테르결합과 메틸렌기의 조합, 또는 아마이드결합과 메틸렌기의 조합인 것이 바람직하다.
- [0041] 헤테로원자로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기란, 상기 탄소원자수 1~10의 알킬기가 갖는 1개 이상의 수소원자가, 헤테로원자(바람직하게는 할로게노기)로 치환되어 있는 것을 말한다.
- [0042] 상기 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, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기, 데실기, 메톡시기, 에톡시기, 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 아미노메틸기, 1-아미노에틸기, 2-아미노에틸기, 메틸티오기, 에틸티오기, 메르캅토메틸기, 1-메르캅토에틸기, 2-메르캅토에틸기, 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 탄소원자수 1~10의 알킬렌기로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, 시클로프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, 시클로부틸렌기, 1-메틸-시클로프로필렌기, 2-메틸-시클로프로필렌기, n-펜틸렌기, 1-메틸-n-부틸렌기, 2-메틸-n-부틸렌기, 3-메틸-n-부틸렌기, 1,1-디메틸-n-프로필렌기, 1,2-디메틸-n-프로필렌기, 2,2-디메틸-n-프로필렌기, 1-에틸-n-프로필렌기, 시클로펜틸렌기, 1-메틸-시클로부틸렌기, 2-메틸-시클로부틸렌기, 3-메틸-시클로부틸렌기, 1,2-디메틸-시클로프로필렌기, 2,3-디메틸-시클로프로필렌기, 1-에틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-시클로프로필렌기

기, n-헥실렌기, 1-메틸-n-펜틸렌기, 2-메틸-n-펜틸렌기, 3-메틸-n-펜틸렌기, 4-메틸-n-펜틸렌기, 1,1-디메틸-n-부틸렌기, 1,2-디메틸-n-부틸렌기, 1,3-디메틸-n-부틸렌기, 2,2-디메틸-n-부틸렌기, 2,3-디메틸-n-부틸렌기, 3,3-디메틸-n-부틸렌기, 1-에틸-n-부틸렌기, 2-에틸-n-부틸렌기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필렌기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필렌기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필렌기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필렌기, 시클로헥실렌기, 1-메틸-시클로펜틸렌기, 2-메틸-시클로펜틸렌기, 3-메틸-시클로펜틸렌기, 1-에틸-시클로부틸렌기, 2-에틸-시클로부틸렌기, 3-에틸-시클로부틸렌기, 1,2-디메틸-시클로부틸렌기, 1,3-디메틸-시클로부틸렌기, 2,2-디메틸-시클로부틸렌기, 2,3-디메틸-시클로부틸렌기, 2,4-디메틸-시클로부틸렌기, 3,3-디메틸-시클로부틸렌기, 1-n-프로필-시클로프로필렌기, 2-n-프로필-시클로프로필렌기, 1-이소프로필-시클로프로필렌기, 2-이소프로필-시클로프로필렌기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필렌기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필렌기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필렌기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필렌기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-노닐렌기 또는 n-데카닐렌기를 들 수 있다.

[0044] 상기 L¹은 단결합 또는 탄소원자수 1~10의 알킬렌기를 나타내는데, 하기 식(1-2):

[0045] [화학적식 4]



[0046]

[0047] (식(1-2) 중, R², R³은, 서로 독립적으로 수소원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기를 나타내고, R², R³은 서로 결합하여 탄소원자수 3~6의 환을 형성할 수도 있다)로 표시되는 것이 바람직하다. 이들 중에서도 R², R³ 모두 수소원자(즉 -(CR²R³)-이 메틸렌기)인 것이 바람직하다.

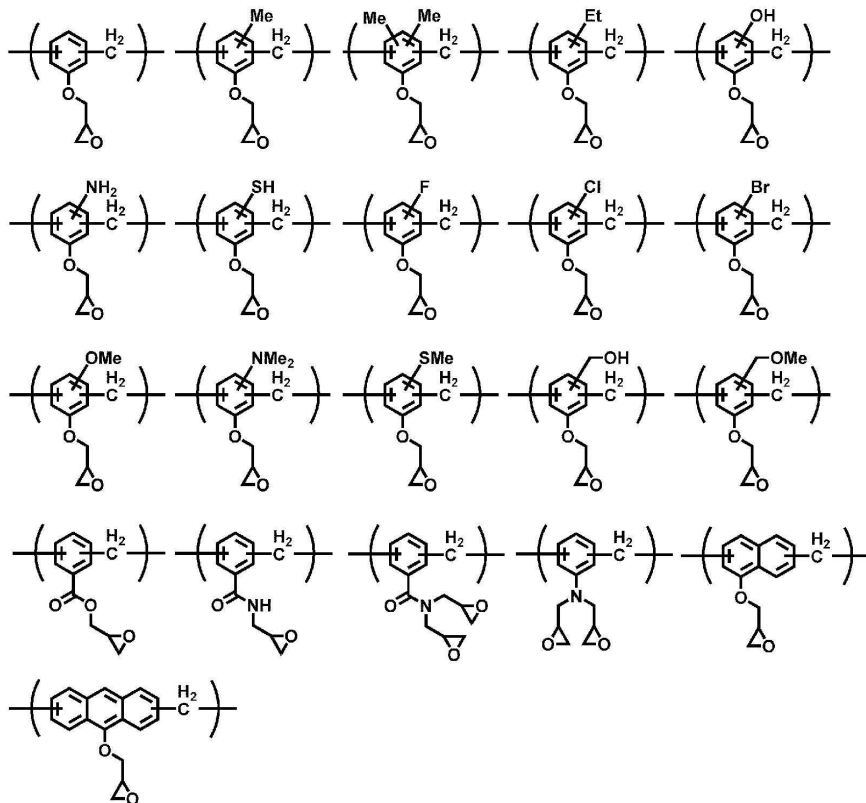
[0048] 상기 할로게노기란, 수소와 치환한 할로젠-X(F, Cl, Br, I)를 말한다.

[0049] 상기 중합체는, 상기 식(1)의 단위구조를 만족시키는 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 자체 공지의 방법으로 제조된 것이면 된다. 시판품을 사용할 수도 있다. 시판품으로는, 내열성 에폭시노볼락 수지 EOCN(등록상표)시리즈(일본화약(주)제), 에폭시노볼락 수지 D.E.N(등록상표)시리즈(다우·케미칼일본(주)제) 등을 들 수 있다.

[0050] 상기 중합체의 중량평균분자량으로는 100 이상이며, 500~200,000이며, 600~50,000이며, 700~10,000이다.

[0051] 본원의 중합체로는, 하기의 단위구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0052] [화학식 5]



[0053]

[0054] <열중합개시제>

[0055] 본원의 열중합개시제는, 이른바 광중합개시제와는 달리, 광조사시와 비교하여, 가열(예를 들어 50℃~300℃)에 의해 산이 우위에 발생하는 화합물을 말한다. 본원의 열중합개시제로는, 열양이온 중합개시제인 것이 바람직하다. 구체예로는, 피리디늄p-톨루엔설포네이트, 피리디늄p-하이드록시벤젠설포네이트, 피리디늄트리플루오로메탄설포네이트, p-톨루엔설포산, p-하이드록시벤젠설포산, 트리플루오로메탄설포산, 살리실산, 캄페설포산, 5-설포살리실산, 클로로벤젠설포산, 4-페놀설포산메틸, 벤젠설포산, 나프탈렌설포산, 구연산, 안식향산 등의 설포산 화합물 및 카르본산 화합물, 트리플루오로메탄설포산의 제4급 암모늄염인 K-PURE [등록상표] TAG2689, 동 TAG2690, 동 TAG2678, 동 CXC-1614 등(이상, 킹인더스트리즈사제), 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디엔, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 방향족 설포늄염인 산에이드 [등록상표] SI시리즈(예를 들어 SI-45, SI-60, SI-80, SI-100, SI-110, SI-150 등)(삼신화학공업(주)제), 기타 유기설포산알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0056] 그들 중에서도 오늄염 화합물인 것이 바람직하고, 제4급 암모늄염 함유 화합물인 것이 바람직하고, 트리플루오로메탄설포산의 제4급 암모늄염인 것이 바람직하다. 이들 열중합개시제는 1종 단독으로 함유할 수도 있고, 2종 이상의 조합으로 함유할 수도 있다.

[0057] 상기 열산발생제의 보호막 형성 조성물 중의 함유량은, 보호막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여, 0.0001~20 중량%, 바람직하게는 0.01~15중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~10질량%이다.

[0058] <용제>

[0059] 본 발명의 보호막 형성 조성물은, 상기 각 성분을, 용제, 바람직하게는 유기용제에 용해시킴으로써 조제할 수 있고, 균일한 용액상태로 이용된다.

[0060] 본 발명에 따른 보호막 형성 조성물의 용매로는, 본원의 보호막 형성 조성물이 포함하는 상온에서 고체인 성분을 용해할 수 있는 용매이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 보호막 형성 조성물은 균일한 용액상태로 이용되는 것이므로, 그 도포성능을 고려하면, 리소그래피공정에 일반적으로 사용되는 용매를 병용하는 것이 주장된다.

[0061] 상기 유기용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테

이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥탄온, 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, 메톡시시클로헥탄, 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.

[0062] 이들 용매 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

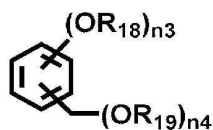
[0063] <가교제>

[0064] 본 발명의 보호막 형성 조성물은 가교제성분을 포함할 수 있다. 그 가교제로는, 멜라민계, 치환요소계, 또는 그들의 폴리머계 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이며, 메톡시메틸화글리콜우릴, 부톡시메틸화글리콜우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 부톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메톡시메틸화티오요소, 또는 메톡시메틸화티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

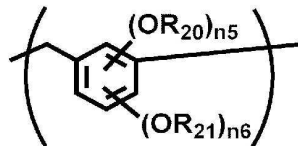
[0065] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있다.

[0066] 이 화합물은 하기 식(2-1)의 부분구조를 갖는 화합물이나, 하기 식(2-2)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0067] [화학식 6]



식(2-1)



식(2-2)

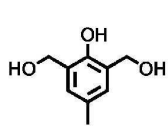
[0068]

[0069] 상기 R_{18} , R_{19} , R_{20} , 및 R_{21} 은 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기이며, 이들 알킬기는 상기 서술한 예시를 이용할 수 있다.

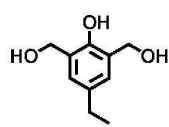
[0070] n_3 은 $1 \leq n_3 \leq 6$, n_4 는 $1 \leq n_4 \leq 5$, n_5 는 $1 \leq n_5 \leq 4$, n_6 은 $1 \leq n_6 \leq 3$ 이다.

[0071] 식(2-1)로 표시되는 화합물은 이하의 식(2-3)~식(2-19)로 예시된다.

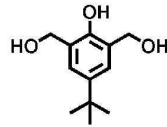
[0072] [화합식 7]



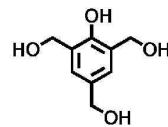
식(2-3)



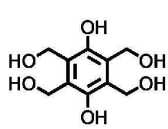
식(2-4)



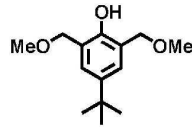
식(2-5)



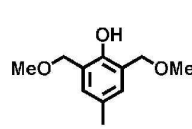
식(2-6)



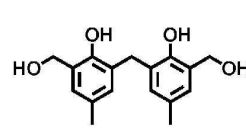
식(2-7)



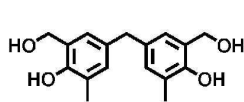
식(2-8)



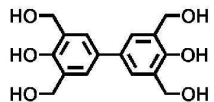
식(2-9)



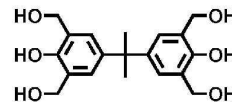
식(2-10)



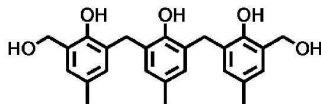
식(2-11)



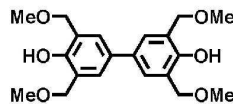
식(2-12)



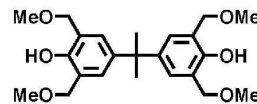
식(2-13)



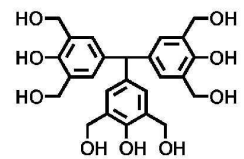
식(2-14)



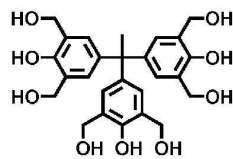
식(2-15)



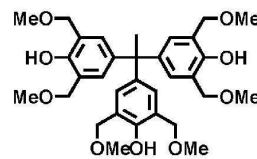
식(2-16)



식(2-17)



식(2-18)



식(2-19)

[0073]

[0074]

상기 화합물은 아사히유기재공업(주), 혼슈화학공업(주)의 제품으로서 입수할 수 있다. 예를 들어 상기 가교제 중에서 식(2-15)의 화합물은 아사히유기재공업(주), 상품명 TMOM-BP로서 입수할 수 있다.

[0075]

가교제의 첨가량은, 사용하는 도포용제, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변동되는데, 보호막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 0.001~80중량%, 바람직하게는 0.01~50중량%, 더욱 바람직하게는 0.1~40중량%이다. 이들 가교제는 자기축합에 의한 가교반응을 일으키는 경우도 있는데, 본 발명의 상기의 폴리머 중에 가교성 치환기가 존재하는 경우는, 그들 가교성 치환기와 가교반응을 일으킬 수 있다.

[0076]

<계면활성제>

[0077]

본 발명의 보호막 형성 조성물은, 임의성분으로서, 반도체기판에 대한 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 함유할 수 있다. 상기 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌도닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·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-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, 단

독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 상기 보호막 형성 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그의 함유량은, 보호막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여, 0.0001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다.

[0078] <보호막 형성 조성물>

[0079] 본 발명에 따른 보호막 형성 조성물의 고형분은 통상 0.1~70질량%, 바람직하게는 0.1~60질량%로 한다. 고형분은 보호막 형성 조성물로부터 용매를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 있어서의 폴리머의 비율은, 1~100질량%, 1~99.9질량%, 50~99.9질량%, 50~95질량%, 50~90질량%의 순으로 바람직하다.

[0080] <반도체용 웨트에칭액>

[0081] 나아가, 드라이에칭 후의 보호막(그 보호막 상에 레지스트패턴이 잔존해 있는 경우, 그 레지스트패턴도)을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용하여 웨트에칭함으로써, 원하는 패턴이 형성된다.

[0082] 반도체용 웨트에칭액으로는, 반도체용 웨이퍼를 에칭가공하기 위한 일반적인 약액을 사용할 수 있고, 예를 들어 산성을 나타내는 물질, 염기성을 나타내는 물질 모두 사용할 수 있다.

[0083] 산성을 나타내는 물질로는, 예를 들어 과산화수소, 불산, 불화암모늄, 산성 불화암모늄, 불화수소암모늄, 버퍼드불산, 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 혼합액을 들 수 있다.

[0084] 염기성을 나타내는 물질로는, 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 시안화나트륨, 시안화칼륨, 트리에탄올아민 등의 유기아민과 과산화수소수를 혼합하고, pH를 염기성으로 한, 염기성 과산화수소수를 들 수 있다. 구체적으로는, SC-1(암모니아-과산화수소용액)을 들 수 있다. 그 외에, pH를 염기성으로 할 수 있는 것, 예를 들어, 요소와 과산화수소수를 혼합하고, 가열에 의해 요소의 열분해를 일으킴으로써 암모니아를 발생시키고, 최종적으로 pH를 염기성으로 하는 것도, 웨트에칭의 약액으로서 사용할 수 있다.

[0085] 이들 약액은, 계면활성제 등의 첨가제가 포함되어 있을 수도 있다.

[0086] 반도체용 웨트에칭액의 사용온도는 25℃~90℃인 것이 바람직하고, 40℃~80℃인 것이 더욱 바람직하다. 웨트에칭시간으로는, 0.5분~30분인 것이 바람직하고, 1분~20분인 것이 더욱 바람직하다.

[0087] <반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막, 레지스트패턴부착 기관 및 반도체장치의 제조방법>

[0088] 이하, 본 발명에 따른 보호막 형성 조성물을 이용한 레지스트패턴부착 기관의 제조방법 및 반도체장치의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0089] 본 발명에 따른 레지스트패턴부착 기관은, 상기한 보호막 형성 조성물을 반도체기관 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.

[0090] 본 발명의 보호막 형성 조성물이 도포되는 반도체기관으로는, 예를 들어, 실리콘웨이퍼, 게르마늄웨이퍼, 및 비화갈륨, 인화인듐, 질화갈륨, 질화인듐, 질화알루미늄 등의 화합물 반도체웨이퍼를 들 수 있다.

[0091] 표면에 무기막이 형성된 반도체기관을 이용하는 경우, 해당 무기막은, 예를 들어, ALD(원자층퇴적)법, CVD(화학기상퇴적)법, 반응성 스퍼터법, 이온플레이팅법, 진공증착법, 스핀코팅법(스핀온글라스: SOG)에 의해 형성된다. 상기 무기막으로서, 예를 들어, 폴리실리콘막, 산화규소막, 질화규소막, 산질화규소막, BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)막, 질화티탄막, 산질화티탄막, 질화텅스텐막, 질화갈륨막, 및 비화갈륨막을 들 수 있다.

[0092] 이러한 반도체기관 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 보호막 형성 조성물을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이킹함으로써 보호막을 형성한다. 베이킹조건으로는, 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. 형성되는 보호막의 막두께로는, 예를 들어 0.001 μm~10 μm, 0.002 μm~1 μm, 0.005 μm~0.5 μm (=5nm~500nm), 10nm~300nm, 15nm~200nm, 30~150nm이다. 베이킹시의 온도가, 상기 범위보다 낮은 경우에는 가교가 불충분해지고, 형성되는 보호막의, 레지스트용제 또는 웨트에칭액에 대한 내성이 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 한편, 베이킹시의 온도가 상기 범위보다 높은 경우는, 보호막이 열에 의해 분해되는 경우가 있다.

[0093] 레지스트패턴의 형성에는, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 행해지고, 예를 들어, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저, EUV(극단자외선)에 의한 노광 또는 EB(전자선)모하가 사용된다. 현상에는 알칼리현상액이 이용되고, 현상온도 5℃~50℃, 현상시간 10초~300초로부터 적당히 선택된다. 알칼리현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알

칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록시드 및 콜린이다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리현상액을 대신하여, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토레지스트의 알칼리용해속도가 향상되지 않은 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다.

[0094] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 상기 보호막을 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.

[0095] 실시예

[0096] 이하, 본 발명에 대하여 실시예 및 비교예를 들어 상세히 설명하는데, 본 발명은 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[0097] 하기 실시예에서 이용하고 있는 화합물의 중량평균분자량의 측정에 이용한 장치를 나타낸다.

[0098] 장치: 토소(주)제 HLC-8320GPC

[0099] GPC칼럼: Shodex [등록상표] · Asahipak [등록상표] (쇼와덴코(주))

[0100] 칼럼온도: 40℃

[0101] 용매: 테트라하이드로푸란(THF)

[0102] 유량: 0.6mL/분

[0103] 표준시료: 폴리스티렌(토소(주))

[0104] 기호의 의미;

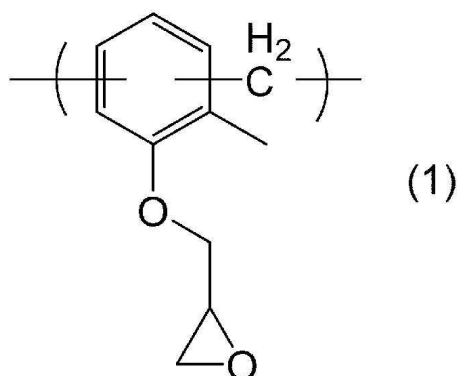
[0105] PGME: 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0106] PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0107] <실시예 1>

[0108] 에폭시노볼락 수지 EOCN-104S(일본화약(주)제품, 식(1)에 상당) 2.00g(50질량% PGMEA용액, 중량평균분자량은 3100)에 열산발생제로서 K-PURE [상표등록] TAG-2689(King Industries사 제품) 2.08g(0.5질량% PGMEA용액), 추가로 용매로서 PGMEA 19.23g 및 PGME 6.62g을 혼합하여, 3.5질량% 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.2 μm의 폴리테트라플루오로에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 보호막 형성 조성물을 조제하였다.

[0109] [화학식 8]



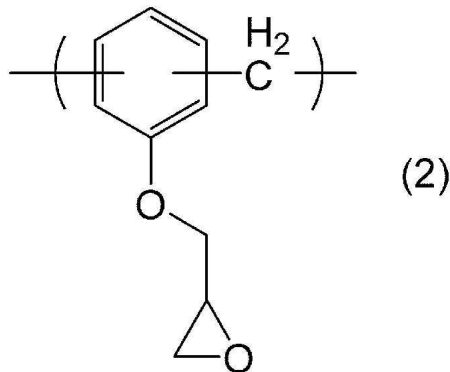
[0110]

[0111] <실시예 2>

[0112] 에폭시노볼락 수지 DEN438(다우 · 케미칼일본(주) 제품, 식(2)에 상당) 2.08g(50질량% PGMEA용액, 중량평균분자량

은 900)에 열산발생제로서 K-PURE [상표등록] TAG-2689(King Industries사 제품) 2.08g(0.5질량% PGME용액), 추가로 용매로서 PGMEA 20.27g 및 PGME 5.58g을 혼합하여, 3.5질량% 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.2 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 보호막 형성 조성물을 조제하였다.

[0113] [화학식 9]

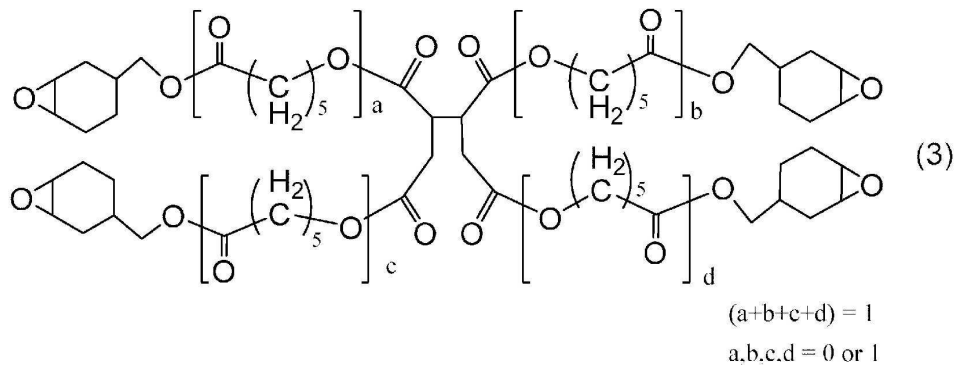


[0114]

[0115] <비교예 1>

[0116] 에포리드 GT401((주)다이셀제품, 식(3)에 상당, 중량평균분자량은 700) 10.40g(10질량% PGMEA용액)에 열산발생제로서 K-PURE [상표등록] TAG-2689(King Industries사 제품) 2.08g(0.5질량% PGME용액), 추가로 용매로서 PGMEA 10.91g 및 PGME 6.62g을 혼합하여, 3.5질량% 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.2 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 보호막 형성 조성물을 조제하였다.

[0117] [화학식 10]



[0118]

[0119] <비교예 2>

[0120] 에폭시노볼락 수지 EOCN-104S(일본화학(주)제품, 식(1)에 상당) 2.00g(50질량% PGMEA용액, 중량평균분자량은 3100)에 광산발생제로서 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트(미도리화학(주)제, 상품명 TPS105) 0.05g, 추가로 용매로서 PGMEA 19.27g 및 PGME 8.69g을 혼합하여, 3.5질량% 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.2 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 보호막 형성 조성물을 조제하였다.

[0121] <비교예 3>

[0122] 에포리드 GT401((주)다이셀제품, 식(3)에 상당, 중량평균분자량은 700) 10.00g(10질량% PGMEA용액)에 광산발생제로서 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트(미도리화학(주)제, 상품명 TPS105) 0.05g, 추가로 용매로서 PGMEA 11.27g 및 PGME 8.69g을 혼합하여, 3.5질량% 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.2 μm 의 폴리테트라플루오로에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과해서, 보호막 형성 조성물을 조제하였다.

[0123] [열경화성 시험]

[0124] 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1~비교예 3에서 조제된 보호막 형성 조성물을 각각, 스피너에 의해, 실리콘웨이퍼 상에 도포하였다. 그 후, 얻어진 도포막을 핫플레이트 상에서 250℃의 온도에서 1분간 베이킹하여, 보호막(막두께 90nm)을 형성하였다. 이들 보호막을, 포토레지스트용액에 사용되는 용제인 OK73시너(도쿄오카공업

(주)제, PGME/PGMEA=7/3혼합용제)에 1분간 침지하고, 해당 용제에의 내성을 평가하였다. 불용인 경우를 ○, 용해한 경우를 ×로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0125] [광경화성 시험]

[0126] 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1~비교예 3에서 조제된 보호막 형성 조성물을 각각, 스피너에 의해, 실리콘웨이퍼 상에 도포하였다. 그 후, 얻어진 도포막을 핫플레이트 상에서 100℃의 온도에서 1분간 베이킹하여, 보호막(막두께 90nm)을 형성하였다. 이들 보호막을, 우시오전기(주)제, 172nm 광조사장치 SUS867을 이용하여 질소분위기하, 파장 172nm 광을 약 500mJ/cm²로 웨이퍼 전체면에 조사하였다. 나아가, 포토레지스트용액에 사용되는 용제인 OK73시너(도쿄오카공업(주)제, PGME/PGMEA=7/3혼합용제)에 1분간 침지하고, 해당 용제에의 내성을 평가하였다. 불용인 경우를 ○, 용해한 경우를 ×로 하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0127] [광학 파라미터의 시험]

[0128] 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1에서 조제된 보호막 형성 조성물을 스피너에 의해, 실리콘기판 상에 도포하였다. 그 후, 얻어진 도포막을 핫플레이트 상에서 250℃의 온도에서 1분간 베이킹하여, 보호막(막두께 90nm)을 형성하였다. 나아가, 비교예 2 및 비교예 3에서 조제된 보호막 형성 조성물을 스피너에 의해, 실리콘기판 상에 도포하였다. 그 후, 얻어진 도포막을 핫플레이트 상에서 100℃의 온도에서 1분간 베이킹하고, 172nm 광조사장치 SUS867을 이용하여 질소분위기하, 파장 172nm 광을 약 500mJ/cm²로 웨이퍼 전체면에 조사하여, 보호막(막두께 90nm)을 형성하였다.

[0129] 계속해서 이들 보호막을 분광 엘립소미터(J.A.Woollam사제, VUV-VASE VU-302)를 이용하여, 파장 193nm 및 248nm에서의 굴절률(n값) 및 감쇠계수(k값)를 측정하여 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

[0130] [염기성 과산화수소 수용액 내성시험]

[0131] 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1~비교예 3에서 조제된 보호막 형성 조성물을 조제 직후 및 이 용액을 35℃에서 1주간 보관한 후에 각각 APM내성을 평가하였다.

[0132] 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1에서 조제된 보호막 형성 조성물을 스피너에 의해, 질화티탄막이 표면에 형성된 실리콘기판 상에 도포하였다. 그 후, 얻어진 도포막을 핫플레이트 상에서 250℃의 온도에서 1분간 베이킹하여, 보호막(막두께 90nm)을 형성하였다.

[0133] 나아가, 비교예 2 및 비교예 3에서 조제된 보호막 형성 조성물을 스피너에 의해, 질화티탄막이 표면에 형성된 실리콘기판 상에 도포하였다. 그 후, 얻어진 도포막을 핫플레이트 상에서 100℃의 온도에서 1분간 베이킹하고, 172nm 광조사장치 SUS867을 이용하여 질소분위기하, 파장 172nm 광을 약 500mJ/cm²로 웨이퍼 전체면에 조사하여, 보호막(막두께 90nm)을 형성하였다.

[0134] 그리고, 상기 실리콘기판 상에 작성된 보호막을, 하기 표 2에서 나타낸 조성의 염기성 과산화수소 수용액(하기 표 1에서는 APM이라고 약칭한다.)에, 동 표에서 나타내는 온도에서 침지하고, 그 보호막이 실리콘기판으로부터 벗겨질 때까지의 시간을 측정하여, APM내성을 평가하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1 중, “○”는 10분간 침지시에 상기 레지스트 하층막의 벗겨짐이 관찰되지 않는 상태를 나타내고, “×”는 10분간 침지시에 상기 레지스트 하층막의 일부 또는 전부에 있어서 벗겨짐이 관찰된 상태를 나타내고 있다.

표 1

[표 1]

	내용제성		광학 파라미터		APM내성	
	열경화	광경화	1 9 3 n m n 값 / k 값	2 4 8 n m n 값 / k 값	조정 직후	3 5 ℃ 1 주간 보관 후
실시에 1	○	×	1. 4 5 / 0. 5 5	1. 8 9 / 0. 0 5	○	○
실시에 2	○	×	1. 4 5 / 0. 6 6	1. 8 9 / 0. 0 5	○	○
비교예 1	○	×	1. 4 6 / 0. 5 5	1. 8 7 / 0. 0 6	○	×
비교예 2	×	○	1. 7 0 / 0. 0 7	1. 6 1 / 0. 0 3	×	×
비교예 3	×	○	1. 7 0 / 0. 0 3	1. 5 9 / 0. 0 0	×	×

[0135]

표 2

[표 2]

28질량% 암모니아 수용액	33질량% 과산화수소 수용액	물	온도
3 0 m L	3 0 m L	6 0 m L	5 0 ℃

[0136]

[0137] 상기 표 1의 결과로부터, 실시예 1 및 실시예 2, 비교예 1에서 조제한 보호막 형성 조성물을 이용하여 작성한 보호막은 열경화에서만 레지스트용제에 대한 내용제성을 나타내는 결과가 되었다. 한편으로, 비교예 2 및 비교예 3에서 조제한 보호막 형성 조성물을 이용하여 작성한 보호막은 광경화에서만 레지스트용제에 대한 내용제성을 나타내는 결과가 되었다.

[0138] 또한, 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 보호막 형성 조성물에 사용하는 수지는, 비교예 2 및 비교예 3에서 조제한 보호막 형성 조성물에 비해 APM내성이 우수한 결과가 되었다.

[0139] 게다가 본 발명의 보호막 형성 조성물에 사용하는 수지는, 비교예 1에서 조제한 보호막 형성 조성물에 비해 보존안정성이 우수한 결과가 되었다. 이는 비교예 1에서 조제한 보호막 형성 조성물은 보존안정성이 나쁘고 가교가 충분히 진행되지 않아 APM내성이 발현되지 않았다고 생각된다.

[0140] 산업상 이용가능성

[0141] 본 발명에 따른 보호막 형성 조성물은, 기관가공에 웨트etching액을 적용할 때에 내성이 우수한 보호막을 제공하는 것이다.