(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월13일
(11) 등록번호 10-2665285
(24) 등록일자 2024년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C08G 65/34 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
H01L 21/033 (2006.01) *H01L 21/311* (2006.01)
H01L 21/3213 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7045540
(22) 출원일자(국제) 2021년06월11일
심사청구일자 2024년01월26일
(85) 번역문제출일자 2022년12월23일
(65) 공개번호 10-2023-0024916
(43) 공개일자 2023년02월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/022278
(87) 국제공개번호 WO 2021/251482
국제공개일자 2021년12월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-102046 2020년06월12일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006502448 A
KR1020150095693 A
WO2015046149 A1
WO2015163195 A1

(73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
카미바야시, 사토시
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료과학 연구소내
엔도, 유키
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 15 항 심사관 : 이홍재

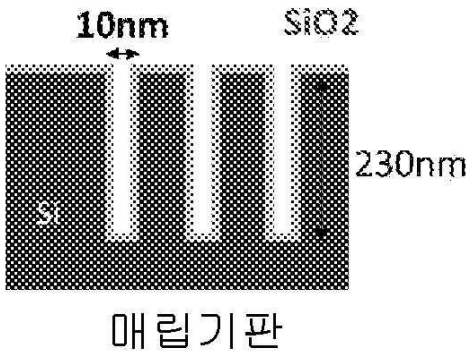
(54) 발명의 명칭 **디올구조를 포함하는 레지스트 하층막 형성용 조성물**

(57) 요 약

미세화가 진행되는 반도체기판 상의 미세구멍을 보이드(공극) 없이 매립할 수 있고, 막 형성시의 막소성시에 발생하는 승화물이 적은 레지스트 하층막 형성 조성물, 및 반도체기판가공을 웨트에칭약액에 대한 보호막으로서의 기능을 겸비한 약액내성 보호막 조성물을 제공하는 것이다. 하기 식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하인

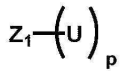
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



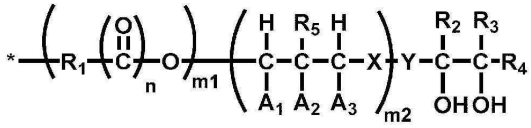
매립기판

화합물, 및, 유기용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물 또는 보호막 형성 조성물.



식(1)

[식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.]



식(2)

[식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_a-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]

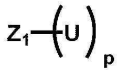
(52) CPC특허분류
C08G 65/34 (2013.01)
H01L 21/0274 (2013.01)
H01L 21/0332 (2013.01)
H01L 21/0337 (2013.01)
H01L 21/31144 (2013.01)
H01L 21/32139 (2013.01)

명 세 서

청구범위

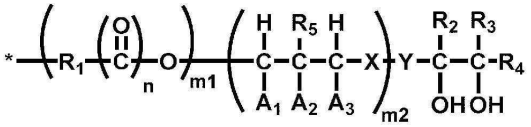
청구항 1

하기 식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하인 화합물, 및, 유기용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.



식(1)

[식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.]



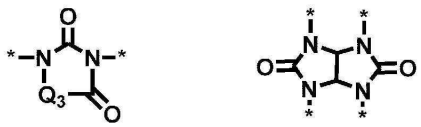
식(2)

[식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_a-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]

청구항 2

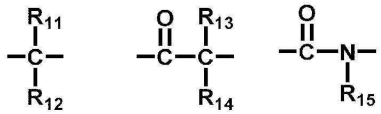
제1항에 있어서,

상기 Z_1이, 하기 식(3)으로 표시되는, 레지스트 하층막 형성 조성물.



식(3)

[식(3) 중, Q_3은 하기 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.]



식(4) 식(5) 식(6)

[식(4), 식(5) 및 식(6) 중,

R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기

는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

R_{15}는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있고, 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1~6의 알킬티오기, 및 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다. *는 U에의 결합부분을 나타낸다.]

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 R_{15}가, 탄소원자수 1~10의 알킬기 또는 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 R_{11} 및 R_{12}가, 각각 독립적으로 탄소원자수 1~10의 알킬기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 X가, -S-이며, Y는 메틸렌기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

산 화합물 및 가교제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

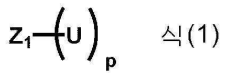
계면활성제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 레지스트 하층막.

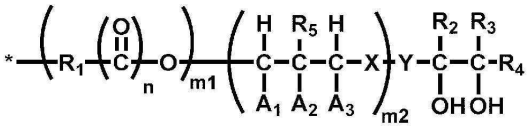
청구항 9

하기 식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하이며, 또한, 질소원자를 2개 이상, 및 산소원자를 6개 이상 분자 내에 포함하는 화합물, 및, 유기용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.



식(1)

[식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.]



식(2)

[식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 -NR_a- 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]

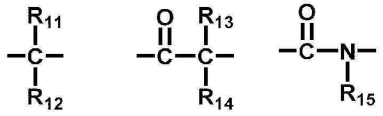
청구항 10

제9항에 있어서,

상기 Z_1이, 하기 식(3)으로 표시되는, 보호막 형성 조성물.

식(3)

[식(3) 중, Q_3은 하기 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.]



식(4) 식(5) 식(6)

[식(4), 식(5) 및 식(6) 중,

R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

R_{15}는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있고, 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1~6의 알킬티오기, 및 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다. *는 U에의 결합부분을 나타낸다.]

청구항 11

제9항에 있어서,

산 화합물 및 가교제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는, 보호막 형성 조성물.

청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 보호막.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 이 레지스트 하층막 상에 레지스트막을 형성하고, 다음에 노광, 현상하여 레지스트패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

청구항 14

표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하고, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 레지스트 하층막을 드라이에칭하고, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 레지스트 하층막을 마스크로 하여, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 에칭하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 15

표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 보호막 형성 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭하고, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용해서 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 웨트에칭 및 세정하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 반도체제조에 있어서의 리소그래피 프로세스에 있어서, 미세구조기판에의 매립성이 우수하고, 또한 막 형성시의 승화물이 적은 레지스트 하층막 형성 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 레지스트 하층막을 적용한 레지스트패턴부착 기판의 제조방법, 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 반도체제조시의 기판 가공을 웨트에칭약액으로 행하기 위한 보호막에 관한 것이기도 하다.

배 경 기 술

[0002] 반도체제조에 있어서, 기판과 그 위에 형성되는 레지스트막의 사이에 레지스트 하층막을 마련하고, 원하는 형상의 레지스트패턴을 형성하는 리소그래피 프로세스는 널리 알려져 있다. 특허문헌 1에는, 3개의 에폭시기를 갖는 트리아진골격을 포함하는 화합물과, 디설파이드결합을 포함하는 디카르본산 화합물 등과의 반응생성물을 포함하는 레지스트 하층막 형성 조성물이 개시되어 있다.

[0003] 또한, 반도체제조의 리소그래피 프로세스에 있어서, 상기 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성할 때, 소성시에 상기 폴리머 수지나 가교제, 가교촉매 등의 저분자 화합물에서 유래하는 승화성분(승화물)이 발생하는 것이 새로운 문제가 되고 있다. 이러한 승화물은, 반도체 디바이스 제조공정에 있어서, 성막장치 내에 부착, 축적됨으로써 장치 내를 오염시키고, 그것이 웨이퍼 상에 이물로서 부착함으로써 결함(디펙트) 등의 발생요인이 되는 것이 우려된다. 따라서, 이러한 레지스트 하층막으로부터 발생하는 승화물을, 가능한 한 억제하는 것과 같은 새로운 하층막 조성물의 제안이 요구되고 있으며, 특허문헌 2 등 이러한 저승화물성을 나타내는 레지스트 하층막의 검토도 행해지고 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 3에는, 분자 내에 서로 인접하는 2개의 수산기를 적어도 1조 포함하는 화합물, 또는 그의 중합체와, 용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제공개 제2019/151471호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 2010-237491호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2019/124474호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 종래의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 레지스트 하층막으로서 요구되는 레지스트패턴 형성시의 트러블(형상불량 등)을 해결하기 위해, 막 자체의 광학상수를 적절히 컨트롤하면서, 점점 미세화가 진행되는 반도체기판 상의 미세패턴(예를 들어 폭 10nm 이하)을 보이드(공극) 없이 매립하는 것도 요구되어, 이들 성능을 양립시키는 것은, 곤란하였다.

[0007] 나아가 레지스트 하층막 형성시의 막소성시에 발생하는 승화물도, 장치오염이나 보이드의 원인이 되기도 하는 점에서 추가적인 삭감이 요구되고 있다. 게다가, 상기 레지스트 하층막에는, 반도체제조공정에 있어서는, 기판가공을 웨트에칭약액(예를 들어 SC-1(암모니아-과산화수소용액) 등)으로 행하는 경우가 있어, 비가공부분의 보호막으로서의 기능도 요구되는 경우가 있다.

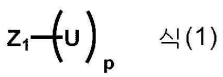
[0008] 본 발명의 목적은, 상기의 과제를 해결하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 이하를 포함한다.

[0010] [1] 하기 식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하인 화합물, 및, 유기용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0011] [화학식 1]

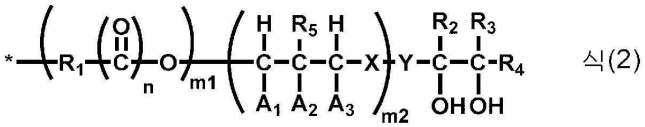


식(1)

[0012]

[0013] [식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.]

[0014] [화학식 2]



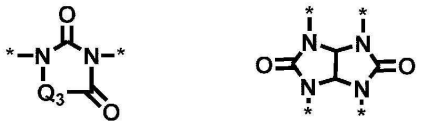
식(2)

[0015]

[0016] [식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_a-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]

[0017] [2] 상기 Z_1이, 하기 식(3)으로 표시되는, [1]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0018] [화학식 3]

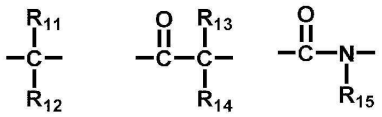


식(3)

[0019]

[0020] [식(3) 중, Q_3은 하기 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.]

[0021] [화학식 4]



식(4) 식(5) 식(6)

[0022]

[0023] [식(4), 식(5) 및 식(6) 중,

[0024] R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0025] R_{15}는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있고, 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1~6의 알킬티오기, 및 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다. *는 U에의 결합부분을 나타낸다.]

[0026] [3] 상기 R_{15}가, 탄소원자수 1~10의 알킬기 또는 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기인, [2]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0027] [4] 상기 R_{11} 및 R_{12}가, 각각 독립적으로 탄소원자수 1~10의 알킬기인, [2] 또는 [3]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0028] [5] 상기 X가, -S-이며, Y는 메틸렌기인, [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

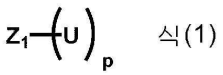
[0029] [6] 산 화합물을 추가로 포함하는, [1]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0030] [7] 계면활성제를 추가로 포함하는, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0031] [8] [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 레지스트 하층막.

[0032] [9] 하기 식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하이며, 또한, 질소원자를 2개 이상, 및 산소원자를 6개 이상 분자 내에 포함하는 화합물, 및, 유기용제를 포함하는, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막 형성 조성물.

[0033] [화학식 5]



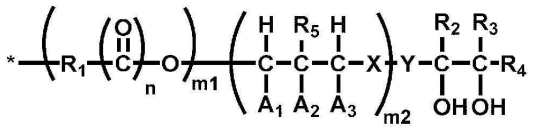
식(1)

[0034]

[0035] [식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를

나타낸다.]

[0036] [화학식 6]



식(2)

[0037]

[0038] [식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_a-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]

[0039] [10] 상기 Z_1이, 하기 식(3)으로 표시되는, [9]에 기재된 조성물.

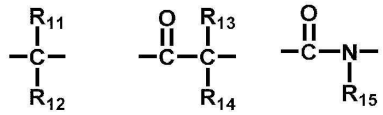
[0040] [화학식 7]

식(3)

[0041]

[0042] [식(3) 중, Q_3은 하기 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.]

[0043] [화학식 8]



식(4) 식(5) 식(6)

[0044]

[0045] [식(4), 식(5) 및 식(6) 중,

[0046] R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0047] R_{15}는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있고, 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1~6의 알킬티오기, 및 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다. *는 U에의 결합부분을 나타낸다.]

[0048] [11] 산 화합물 및/또는 가교제를 추가로 포함하는, [9] 또는 [10]에 기재된 보호막 형성 조성물.

[0049] [12] [9]~[11] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성 조성물로 이루어지는 도포막의 소성물인 것을 특징으로 하는 보호막.

[0050] [13] [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 이 레지스트 하층막 상에 레지스트막을 형성하고, 다음에 노광, 현상하여 레지스트패턴을 형성하는 공정을 포함하고, 반도체의 제조에 이용하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴부착 기판의 제조방법.

[0051] [14] 표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 레지스트 하층막을 형성하고, 상기 레지스트 하층막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 레지스트 하층막을 드라이에칭하고, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 레지스트 하층막을 마스크로 하여, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 에칭하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

[0052] [15] 표면에 무기막이 형성되어 있을 수도 있는 반도체기판 상에, [9]~[11] 중 어느 하나에 기재된 보호막 형성 조성물을 이용하여 보호막을 형성하고, 상기 보호막 상에 레지스트패턴을 형성하고, 상기 레지스트패턴을 마스크로 하여 상기 보호막을 드라이에칭하고, 상기 무기막 또는 상기 반도체기판의 표면을 노출시키고, 드라이에칭 후의 상기 보호막을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용해서 상기 무기막 또는 상기 반도체기판을 웨트에칭 및 세정하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

발명의 효과

[0053] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 레지스트 하층막으로서 요구되는 레지스트 패턴 형성시의 트러블(형상불량 등)을 해결하면서, 점점 미세화가 진행되는 반도체기판 상의 미세패턴(예를 들어 폭 10nm 이하)을 보이드(공극) 없이 매립할 수 있다. 나아가 종래의 레지스트 하층막과 비교하여, 레지스트 하층막 형성시의 막소성시에 발생하는 승화물이 적다.

[0054] 게다가, 반도체제조공정에 있어서의, 기판가공을 행하기 위한 웨트에칭약액내성을 갖는다. 나아가 종래의 웨트에칭보호막과 비교하여, 드라이에칭레이트가 높으므로, 본 레지스트 하층막 및 보호막을 제거하는 경우에, 기판에의 데미지를 줄일 수 있다.

[0055] 폴리머는 분자량이 커질수록 분자사이즈도 커지고 점도도 상승하므로, 미세패턴에의 매립이 곤란해지는 것으로 생각된다. 따라서, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 이론분자량이 999 이하인 화합물을 이용하는 점에서, 고분자 폴리머를 사용한 조성물에 비해 미세구조에 매립하는 것이 가능해진다. 나아가, 화합물 중에 하이드록시기를 많이 가짐으로써, 화합물의 비점이 상승하여 승화를 억제하고, 일부의 기판과는 상호작용에 의해 밀착력이 향상하여 웨트에칭약액처리에 대해서도 내성을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 실시예의 매립성 평가기판의 단면모식도이다.

도 2는 실시예 2의 레지스트 하층막 형성 조성물의 단차기판에의 매립성 평가의 단면SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] <레지스트 하층막 형성 조성물>

[0058] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 하기 식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하인 화합물, 및, 유기용제를 포함한다.

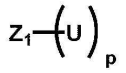
[0059] 상기 이론분자량이란, 식(1)로 표시되는 화합물의 화학구조에 기초하여, 계산에 의해 산출되는 분자량을 말한다.

[0060] 상기 화합물은, 드라이에칭레이트를 높이는 관점에서, 질소원자를 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 및 산소원자를 6개 이상, 8개 이상, 9개 이상, 10 이상, 15 이상 분자 내에 포함하는 것이 바람직하다. 나아가 황원자를 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상, 6개 이상 분자 내에 포함하는 것이 바람직하다.

[0061] <식(1)로 표시되는, 이론분자량이 999 이하인 화합물>

[0062] 본원의 레지스트 하층막 형성 조성물이 포함하는, 이론분자량이 999 이하인 화합물은, 하기 식(1):

[0063] [화학식 9]

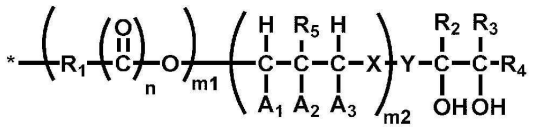


식(1)

[0064]

[0065] [식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.]

[0066] [화학식 10]



식(2)

[0067]

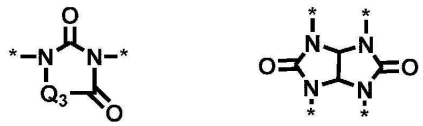
[0068] [식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_a-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]로 표시된다.

[0069] m2가 1인 것이 바람직하고, 나아가 m1이 1인 것이 바람직하다.

[0070] m2가 1일 때에 m1이 0인 것이 가장 바람직하다.

[0071] 식(1) 중, Z_1은 바람직하게는 하기 식(3)으로 표시된다.

[0072] [화학식 11]

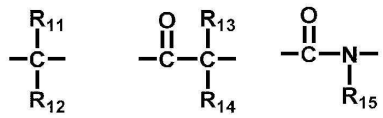


식(3)

[0073]

[0074] [식(3) 중, Q_3은 하기 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.]

[0075] [화학식 12]



식(4) 식(5) 식(6)

[0076]

[0077] [식(4), 식(5) 및 식(6) 중,

[0078] R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0079] 상기 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 등을 들 수 있다.

[0080] 상기 알케닐기로는, 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.

[0081] 상기 알키닐기로는, 에티닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기 등을 들 수 있다.

[0082] 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0083] 상기 알킬기에 대해서는 위에 예시한 바와 같다.

[0084] 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자 및 요오드원자를 들 수 있다.

[0085] 상기 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.

[0086] 알킬티오기로는 메틸티오기, 에틸티오기, 부틸티오기 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 식(3) 중, Q_3이 식(4)를 나타낼 때, 식(4) 중의 R_{11} 및 R_{12}가, 각각 독립적으로 탄소원자수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하다.

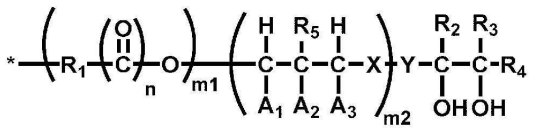
[0088] 상기 식(3) 중, Q_3이 식(5)를 나타낼 때, 식(5) 중의 R_{13} 및 R_{14}가, 각각 독립적으로 탄소원자수 1~10의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0089] 상기 식(3) 중, Q_3이 식(6)을 나타낼 때, 식(6) 중의 R_{15}는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있고, 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1~6의 알킬티오기, 및 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0090] 상기 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 할로겐원자, 알콕시기, 알킬티오기에 대해서는 위에 예시한 바와 같다.

[0091] 바람직하게는, 상기 R_{15}는, 탄소원자수 1~10의 알킬기 또는 식(1) 중의 U로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.

[0092] [화학식 13]



식(2)

[0093]

[0094] 식(2) 중, R_1은 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타낸다.

[0095] 상기 알킬렌기로는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, 시클로프로필렌기, n-부틸렌기, 이소부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, 시클로부틸렌기, 1-메틸-시클로프로필렌기, 2-메틸-시클로프로필렌기 등을 들 수 있다.

[0096] A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_1-$ 중 어느 하나를 나타낸다. X가 NR_a-를 나타낼 때, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. 바람직하게는, X는 -S-이다.

[0097] 식(2) 중, Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타낸다. 알킬렌기로는 위에 예시한 바와 같으며, 바람직하게는, Y는 메틸렌기이다.

[0098] R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이다.

[0099] 상기 치환기로 치환되어 있을 수도 있다는 것은, 치환되는 관능기 중에 존재하는 일부 또는 전부의 수소원자가, 예를 들어, 하이드록시기, 할로겐원자, 카르복실기, 니트로기, 시아노기, 메틸렌디옥시기, 아세톡시기, 메틸티오기, 아미노기 또는 탄소원자수 1~9의 알콕시기로 치환될 수도 있는 것을 의미한다. R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이다.

[0100] 상기 아릴기로는, 페닐기, o-메틸페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, o-클로르페닐기, m-클로르페닐기, p-클로르페닐기, o-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-니트로페닐기, p-시아노페닐기, α-나프틸기, β-나프틸기, o-비페닐릴기, m-비페닐릴기, p-비페닐릴기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기 및 9-페난트릴기 등을 들 수 있다.

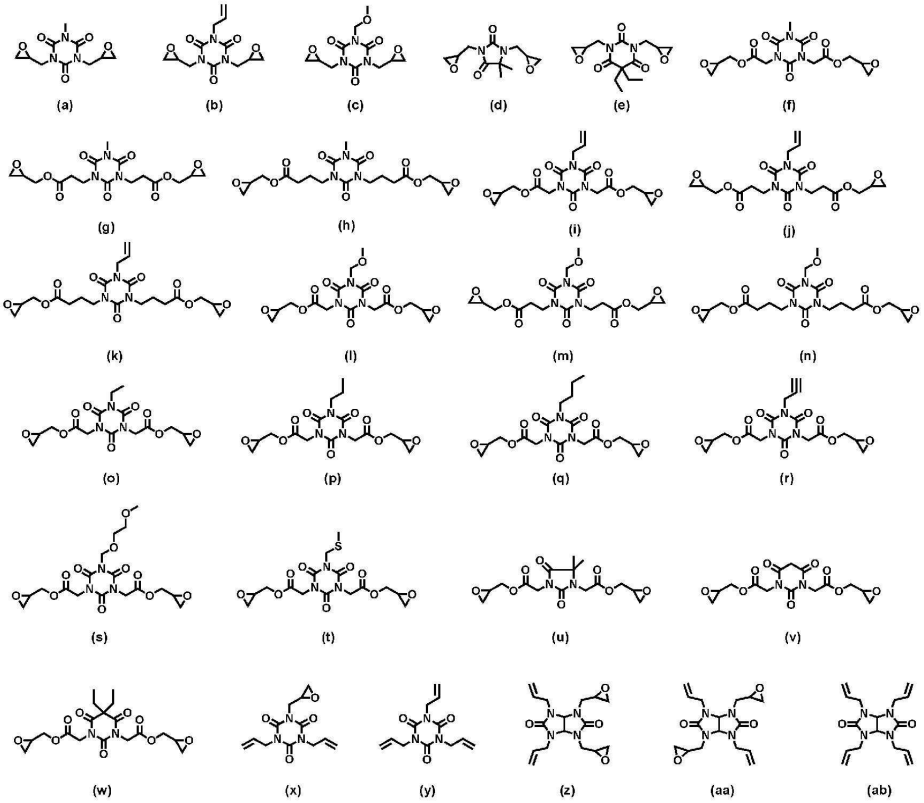
[0101] m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내는데, m2가 1인 것이 바람직하고, 나아가 m1이 1인 것이

바람직하다.

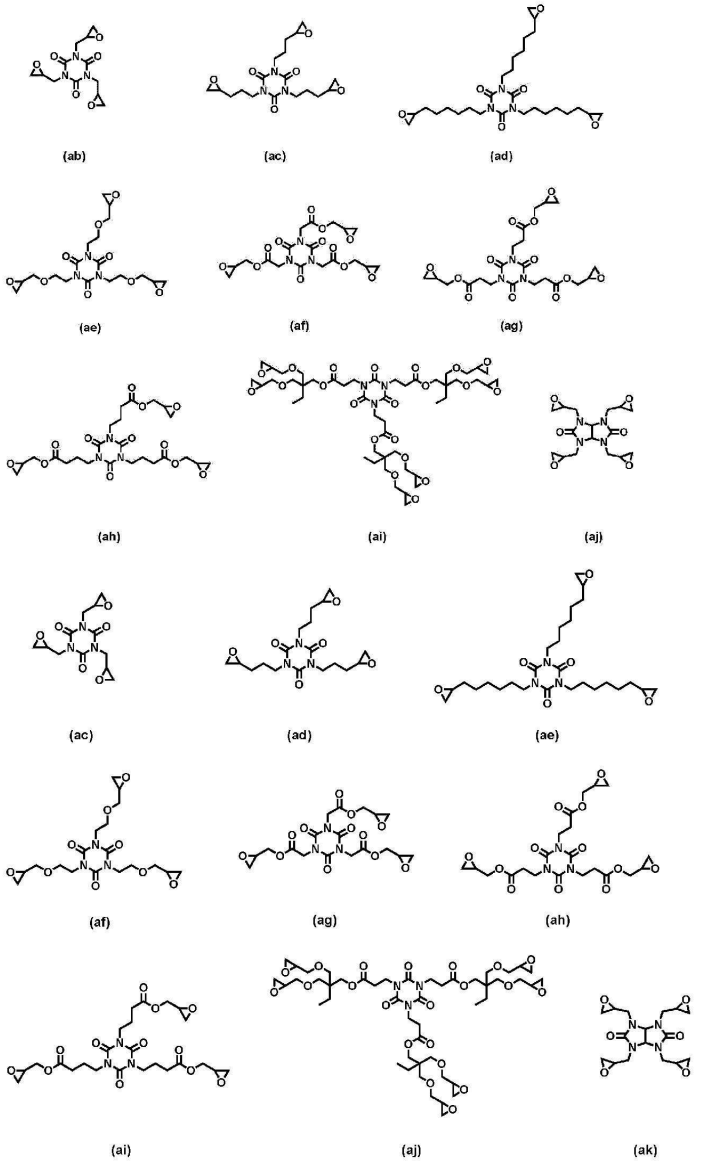
[0102] m2가 1일 때에 m1이 0인 것이 가장 바람직하다.

[0103] 본원의 식(1)로 표시되는 화합물은 예를 들어 하기 식(a)~(ak)로 표시되는 화합물이 갖는 에폭시기 또는 알릴기와, 1-티오글리세롤(3-메르캅토-1,2-프로판디올, CAS No.96-27-5)을 공지의 방법으로 반응시켜 얻을 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 나아가, 상기 화합물이 갖는 에폭시기의 가수분해에 의한 디올구조를 포함하고 있을 수도 있다. 상기 에폭시기 또는 알릴기와, 1-티오글리세롤과의 반응으로부터 유도되는 디올구조가 바람직하고, 상기 에폭시기와, 1-티오글리세롤과의 반응으로부터 유도되는 디올구조가 더욱 바람직하다.

[0104] [화학식 14]

[0105] 

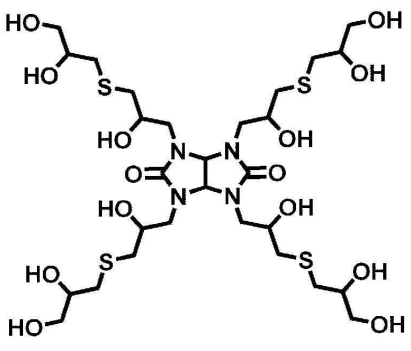
[0106] [화학식 15]



[0107]

[0108] 식(1)로 표시되는 화합물의 구체예를 몇 가지 들면, 이하와 같다. 합성방법에 대해서는 실시예의 항에 상세히 서술한다. (식(X-1)로 표시되는 화합물의 이론분자량: 799, 식(X-2)로 표시되는 화합물의 이론분자량: 621, 식(X-3)으로 표시되는 화합물의 이론분자량: 471, 식(X-4)로 표시되는 화합물의 이론분자량: 456, 식(X-5)로 표시되는 화합물의 이론분자량: 573, 식(X-6)으로 표시되는 화합물의 이론분자량: 795)

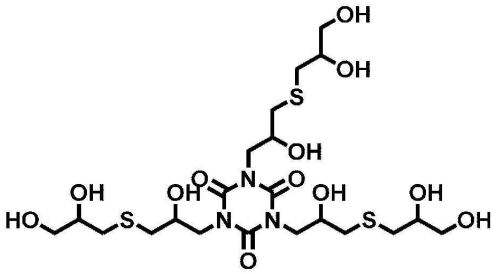
[0109] [화학식 16]



식(X-1)

[0110]

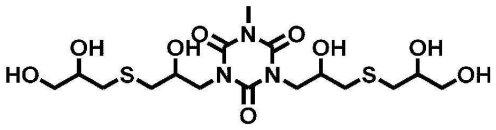
[0111] [화학식 17]



식(X-2)

[0112]

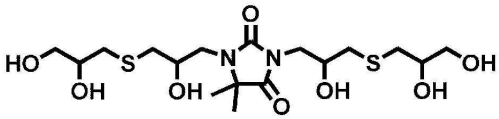
[0113] [화학식 18]



식(X-3)

[0114]

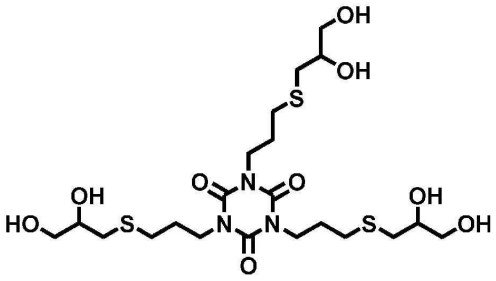
[0115] [화학식 19]



식(X-4)

[0116]

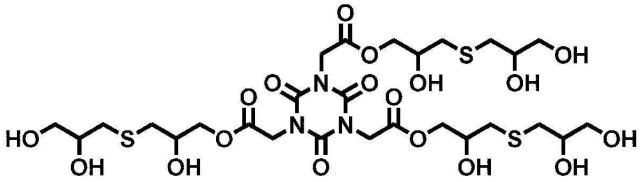
[0117] [화학식 20]



식(X-5)

[0118]

[0119] [화학식 21]



식(X-6)

[0120]

[0121] 식(1)로 표시되는 화합물의 이론분자량은, 400~999이며, 바람직하게는 450~800이다.

[0122] <유기용제>

[0123] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 각 성분을, 유기용제에 용해시킴으로써 조제할 수 있고, 균일

한 용액상태로 이용된다.

[0124] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 유기용제로는, 상기 화합물이나, 하기에 기재된 산촉매 등의 고형성분을 용해할 수 있는 유기용제이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 보호막 형성 조성물은 균일한 용액상태로 이용되는 것이므로, 그 도포성능을 고려하면, 리소그래피 공정에 일반적으로 사용되는 유기용제를 병용하는 것이 추장된다.

[0125] 상기 유기용제로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 시클로헵탄온, 4-메틸-2-펜탄올, 2-하이드록시이소부티르산메틸, 2-하이드록시이소부티르산에틸, 에톡시아세트산에틸, 아세트산2-하이드록시에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸, 2-헵탄온, 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.

[0126] 이들 용매 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 바람직하다. 특히 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0127] 본원의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 산촉매(산 화합물)를 추가로 포함할 수도 있다. 해당 산촉매로는, 산성 화합물, 염기성 화합물에 더하여, 열에 의해 산 또는 염기가 발생하는 화합물을 이용할 수 있다. 산성 화합물로는, 설폰산 화합물 또는 카르본산 화합물을 이용할 수 있고, 열에 의해 산이 발생하는 화합물로는, 열산발생제를 이용할 수 있다.

[0128] 설폰산 화합물 또는 카르본산 화합물로서, 예를 들어, p-톨루엔설폰산, 트리플루오로메탄설폰산, 피리디늄트리플루오로메탄설포네이트(=피리디늄트리플루오로메탄설폰산), 피리디늄-p-톨루엔설포네이트, 피리디늄-4-하이드록시벤젠설포네이트, 살리실산, 캠퍼설폰산, 5-설포살리실산, 4-클로로벤젠설폰산, 4-페놀설폰산, 피리디늄-4-페놀설포네이트, 벤젠디설폰산, 1-나프탈렌설폰산, 4-니트로벤젠설폰산, 구연산, 안식향산, 하이드록시안식향산을 들 수 있다.

[0129] 열산발생제로서, 예를 들어, K-PURE〔등록상표〕 CXC-1612, 동 CXC-1614, 동 TAG-2172, 동 TAG-2179, 동 TAG-2678, 동 TAG2689(이상, King Industries사제), 및 SI-45, SI-60, SI-80, SI-100, SI-110, SI-150(이상, 삼신화학공업주식회사제)을 들 수 있다.

[0130] 이들 산촉매는, 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.

[0131] 아민 화합물로서, 예를 들어, 트리에탄올아민, 트리부탄올아민, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리노말프로필아민, 트리이소프로필아민, 트리노말부틸아민, 트리-tert-부틸아민, 트리노말옥틸아민, 트리이소프로판올아민, 페닐디에탄올아민, 스테아릴디에탄올아민, 및 디아자비시클로옥탄 등의 제3급 아민, 피리딘 및 4-디메틸아미노피리딘 등의 방향족 아민을 들 수 있다. 또한, 벤질아민 및 노말부틸아민 등의 제1급 아민, 디에틸아민 및 디노말부틸아민 등의 제2급 아민도 아민 화합물로서 들 수 있다. 이들 아민 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0132] 수산화암모늄 화합물로는, 예를 들어, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화벤질트리메틸암모늄, 수산화벤질트리에틸암모늄, 수산화세틸트리메틸암모늄, 수산화페닐트리메틸암모늄, 수산화페닐트리에틸암모늄을 들 수 있다.

[0133] 또한, 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로는, 예를 들어, 아미드기, 우레탄기 또는 아질리딘기와 같은 열불안정성기를 갖고, 가열함으로써 아민을 생성하는 화합물을 사용할 수 있다. 그 외, 요소, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 벤질디메틸페닐암모늄클로라이드, 벤질도데실디메틸암모늄클로라이드, 벤질트리부틸암모늄클로라이드, 콜린클로라이드도 열에 의해 염기가 발생하는 화합물로서 들 수 있다.

[0134] 본원의 레지스트 하층막 형성 조성물이 산촉매를 포함하는 경우, 그 함유량은, 레지스트 하층막 형성 조성물의

전체고형분에 대하여, 0.0001~20질량%, 바람직하게는 0.01~15질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~10질량%이다.

[0135] 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 폴리머의 비율은, 1~100질량%, 1~99.9질량%, 50~99.9질량%, 50~95질량%, 50~90질량%의 순으로 바람직하다.

[0136] <가교제>

[0137] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 가교제를 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.

[0138] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족 환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 이용할 수 있다.

[0139] 이러한 화합물로는, 하기 식(5-1)의 부분구조를 갖는 화합물이나, 하기 식(5-2)의 반복단위를 갖는 폴리머 또는 올리고머를 들 수 있다.

[0140] [화학식 22]

[0141]

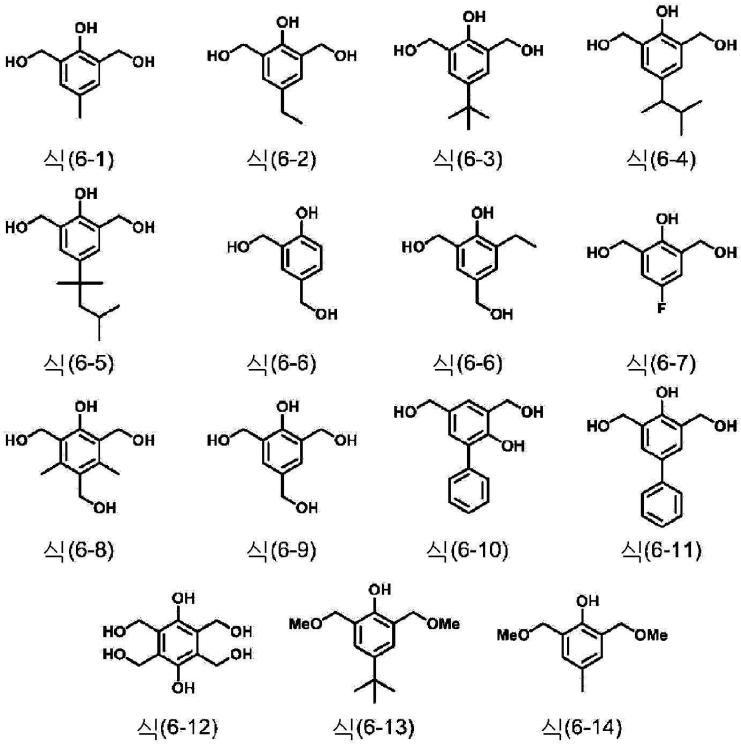
식(5-1) 식(5-2)

[0142] 상기 R^{11}, R^{12}, R^{13}, 및 R^{14}는 수소원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기이며, 이들 알킬기의 구체예는 상기 서술한 바와 같다.

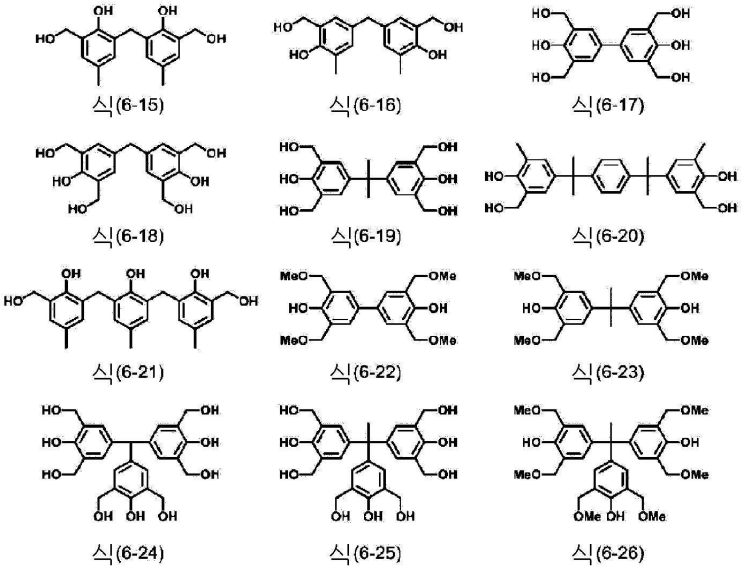
[0143] m1은 $1 \leq m1 \leq 6-m2$, m2는 $1 \leq m2 \leq 5$, m3은 $1 \leq m3 \leq 4-m2$, m4는 $1 \leq m4 \leq 3$이다.

[0144] 식(5-1) 및 식(5-2)의 화합물, 폴리머, 올리고머는 이하에 예시된다.

[0145] [화학식 23]

[0146] 

[0147] [화학식 24]



[0148]

[0149] 상기 화합물은 아사히유기재공업(주), 혼슈화학공업(주)의 제품으로서 입수할 수 있다. 예를 들어 상기 가교제 중에서 식(6-22)의 화합물은 혼슈화학공업(주), 상품명 TMOM-BP로서 입수할 수 있다.

[0150] 가교제의 첨가량은, 사용하는 도포용제, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변동되는데, 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 0.001~80질량%, 바람직하게는 0.01~50질량%, 더욱 바람직하게는 0.1~40질량%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.

[0151] <계면활성제>

[0152] 본 발명의 레지스트막 형성 조성물은, 반도체기판에 대한 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 함유할 수 있다. 상기 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록코폴리머류, 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(미쯔비시머테리얼전자화성주식회사제), 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 보호막 형성 조성물이 계면활성제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 보호막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여, 0.0001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다.

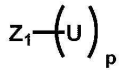
[0153] <보호막 형성 조성물>

[0154] 본원의 보호막 형성 조성물은, 하기 식(1)로 표시되는, 이론평균분자량이 999 이하이며, 질소원자를 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 및 산소원자를 6개 이상, 8개 이상, 9개 이상, 10 이상, 15 이상 분자 내에 포함하는 화합물, 및, 유기용제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0155] 나아가 상기 화합물은, 황원자를 2개 이상, 3개 이상, 4개 이상, 5개 이상, 6개 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0156] 상기 특정의 원자를 일정수 이상 포함하는 이유는, 보호막의 드라이에칭레이트를 향상시키기 때문이다.

[0157] [화학식 25]

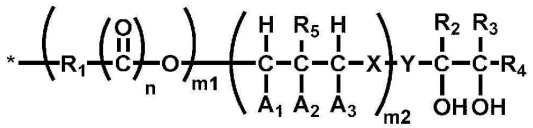


식(1)

[0158]

[0159] [식(1) 중, Z_1은 질소함유 복소환을 포함하고, U는 하기 식(2)로 표시되는 1가의 유기기이며, p는 2~4의 정수를 나타낸다.]

[0160] [화학식 26]



식(2)

[0161]

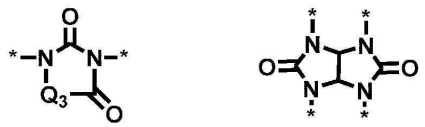
[0162] [식(2) 중, R_1은 단결합 또는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, A_1~A_3은, 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, X는 -COO-, -OCO-, -O-, -S- 또는 $-NR_a-$ 중 어느 하나를 나타내고, R_a는 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. Y는 직접결합 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~4의 알킬렌기를 나타내고, R_2, R_3 및 R_4는 각각 수소원자, 또는 치환될 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기 혹은 탄소원자수 6~40의 아릴기이며, R_5는 수소원자 또는 하이드록시기이며, n은 0 또는 1의 정수를 나타내고, m1 및 m2는, 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수를 나타내고, *는 Z_1에의 결합부분을 나타낸다]

[0163] m2가 1인 것이 바람직하고, 나아가 m1이 1인 것이 바람직하다.

[0164] m2가 1일 때에 m1이 0인 것이 가장 바람직하다.

[0165] 바람직하게는, 상기 Z_1은 하기 식(3)으로 표시된다.

[0166] [화학식 27]

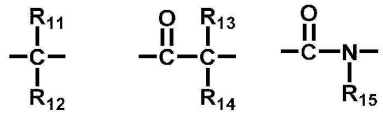


식(3)

[0167]

[0168] [식(3) 중, Q_3은 하기 식(4), 식(5) 또는 식(6)을 나타낸다.]

[0169] [화학식 28]



식(4) 식(5) 식(6)

[0170]

[0171] [식(4), 식(5) 및 식(6) 중,

[0172] R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는, 각각 독립적으로 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 2~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기 및 탄소원자수 1~6의 알킬티오기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다.

[0173] R_{15}는, 수소원자, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있고, 하이드록시기로 치환되어 있을 수도 있는

탄소원자수 1~10의 알킬기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알케닐기, 산소원자 혹은 황원자로 중단되어 있을 수도 있는 탄소원자수 3~10의 알키닐기, 벤질기 또는 페닐기를 나타내고, 상기 페닐기는, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 할로겐원자, 탄소원자수 1~10의 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 탄소원자수 1~6의 알킬티오기, 및 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 1가의 관능기로 치환되어 있을 수도 있다. *는 U에의 결합부분을 나타낸다.]

[0174] 바람직하게는, 상기 R_{15}는, 탄소원자수 1~10의 알킬기 또는 식(1) 중의 상기 U로 표시되는 1가의 유기기이다.

[0175] 바람직하게는, 상기 R_{11} 및 R_{12}는, 각각 독립적으로 탄소원자수 1~10의 알킬기이다.

[0176] 바람직하게는, 상기 X는 -S-이다. 바람직하게는, 상기 Y는 메틸렌기이다.

[0177] 바람직하게는, 상기 보호막 형성 조성물은 산 화합물 및/또는 가교제를 추가로 포함한다.

[0178] 바람직하게는, 상기 보호막 형성 조성물은 계면활성제를 추가로 포함한다.

[0179] 산촉매, 산촉매의 함유량 및 유기용제는 상기 서술한 레지스트 하층막 형성 조성물의 것과 동일하다.

[0180] 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.

[0181] <가교제>

[0182] 본 발명의 보호막 형성 조성물은 가교제를 포함할 수 있다. 그 가교제는 상기 레지스트 하층막 형성 조성물의 것과 동일하다.

[0183] <계면활성제>

[0184] 본 발명의 보호막 형성 조성물은, 반도체기판에 대한 도포성을 향상시키기 위해 계면활성제를 함유할 수 있다. 상기 계면활성제는, 상기 레지스트 하층막 형성 조성물의 것과 동일하다.

[0185] <레지스트 하층막, 보호막, 레지스트패턴부착 기판 및 반도체장치의 제조방법>

[0186] 이하, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)을 이용한 레지스트패턴부착 기판의 제조방법 및 반도체장치의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0187] 본 발명에 따른 레지스트패턴부착 기판은, 상기한 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)을 반도체기판 상에 도포하고, 소성함으로써 제조할 수 있다.

[0188] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)이 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, 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. 상기 반도체기판은, 이른바 비아(구멍), 트렌치(홈) 등이 형성된 단차기판일 수도 있다. 예를 들어 비아는, 상면에서 보면 대략 원형의 형상이며, 대략 원의 직경은 예를 들어 1nm~20nm, 깊이는 50nm~500nm, 트렌치는 예를 들어 홈(기판의 오목부)의 폭이 2nm~20nm, 깊이는 50nm~500nm이다. 본원의 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)은 조성물 중에 포함되는 화합물의 이론평균분자량 및 평균입경이 작으므로, 상기와 같은 단차기판에도, 보이드(공극) 등의 결함없이, 이 조성물을 매립할 수 있다. 반도체제조의 다음 공정(반도체기판의 웨트에칭/드라이에칭, 레지스트패턴형성)을 위해, 보이드 등의 결함이 없는 것은 중요한 특성이다.

[0190] 이러한 반도체기판 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)을 도포한다. 그 후, 핫플레이트 등의 가열수단을 이용하여 베이크함으로써 레지스트 하층막(보호막)을 형성한다. 베이크조건으로는, 베이크온도 100℃~400℃, 베이크시간 0.3분~60분간 중에서 적당히, 선택된다. 바람직하게는, 베이크온도 120℃~350℃, 베이크시간 0.5분~30분간, 보다 바람직하게는, 베이크온도 150℃~300℃, 베이크시간 0.8분~10분간이다. 형성되는 보호막의 막두께로는, 예를 들어 0.001μm~10μm,

바람직하게는 0.002㎛~1㎛, 보다 바람직하게는 0.005㎛(5nm)~0.5㎛(500nm), 0.05㎛(50nm)~0.3㎛(300nm), 0.05㎛(50nm)~0.2㎛(200nm)이다. 베이크시의 온도가, 상기 범위보다 낮은 경우에는 가교가 불충분해지고, 형성되는 레지스트 하층막(보호막)의, 레지스트 용제 또는 염기성 과산화수소수용액에 대한 내성이 얻어지기 어려워지는 경우가 있다. 한편, 베이크시의 온도가 상기 범위보다 높은 경우는, 레지스트 하층막(보호막)이 열에 의해 분해되는 경우가 있다.

[0191] 노광은, 소정의 패턴을 형성하기 위한 마스크(레티클)를 통하여 행해지고, 예를 들어, i선, KrF엑시머레이저, ArF엑시머레이저, EUV(극단자외선) 또는 EB(전자선)가 사용된다. 현상에는 알칼리현상액이 이용되고, 현상온도 5℃~50℃, 현상시간 10초~300초로부터 적당히 선택된다. 알칼리현상액으로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록사이드 및 콜린이다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 알칼리현상액을 대신하여, 아세트산부틸 등의 유기용매로 현상을 행하고, 포토레지스트의 알칼리용해속도가 향상되지 않는 부분을 현상하는 방법을 이용할 수도 있다.

[0192] 이어서, 형성한 레지스트패턴을 마스크로 하여, 상기 레지스트 하층막(보호막)을 드라이에칭한다. 그때, 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.

[0193] 게다가, 드라이에칭 후의 레지스트 하층막(보호막)(그 레지스트 하층막/보호막 상에 레지스트패턴이 잔존해 있는 경우, 그 레지스트패턴도)을 마스크로 하여, 반도체용 웨트에칭액을 이용해서 웨트에칭함으로써, 원하는 패턴이 형성된다.

[0194] 반도체용 웨트에칭액으로는, 반도체용 웨이퍼를 에칭가공하기 위한 일반적인 약액을 사용할 수 있고, 예를 들어 산성을 나타내는 물질, 염기성을 나타내는 물질 모두 사용할 수 있다.

[0195] 산성을 나타내는 물질로는, 예를 들어 과산화수소, 불산, 불화암모늄, 산성불화암모늄, 불화수소암모늄, 버퍼드불산, 염산, 질산, 황산, 인산 또는 이들의 혼합액을 들 수 있다.

[0196] 염기성을 나타내는 물질로는, 암모니아, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 시안화나트륨, 시안화칼륨, 트리에탄올아민 등의 유기아민과 과산화수소수를 혼합하여, pH를 염기성으로 한, 염기성 과산화수소수를 들 수 있다. 구체예로는, SC-1(암모니아-과산화수소용액)을 들 수 있다. 그 외, 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.

[0197] 이들 중에서도, 산성 과산화수소수 또는 염기성 과산화수소수인 것이 바람직하다.

[0198] 이들 약액은, 계면활성제 등의 첨가제가 포함되어 있을 수도 있다.

[0199] 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.

[0200] **실시예**

[0201] 다음에 합성예, 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0202] 본 명세서의 하기 합성예에 나타내는 폴리머의 중량평균분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 약칭한다)에 의한 측정결과이다. 측정에는 토소주식회사제 GPC장치를 이용하고, 측정조건 등은 다음과 같다.

[0203] 칼럼온도: 40℃

[0204] 유량: 0.6mL/분

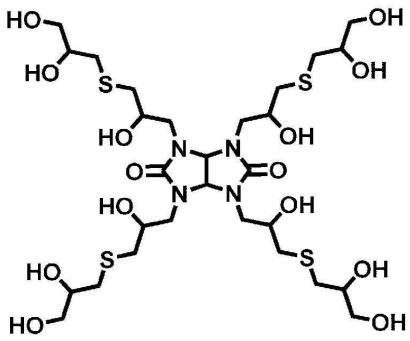
[0205] 용리액: N,N-디메틸포름아미드(DMF)

[0206] 표준시료: 폴리스티렌(토소주식회사)

[0207] <합성예 1>

[0208] 1,3,4,6-(테트라글리시딜)글리콜우릴(제품명: TG-G, 시코쿠화성공업주식회사제) 4.00g, 1-티오글리세롤(후지필름와코순약주식회사제) 6.26g, 테트라부틸포스포늄 브로마이드(홋코화학주식회사제) 0.54g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 43.26g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 105℃에서 22시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(X-1)에 상당하고, 이론분자량은 799, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw은 980이었다.

[0209] [화학식 29]



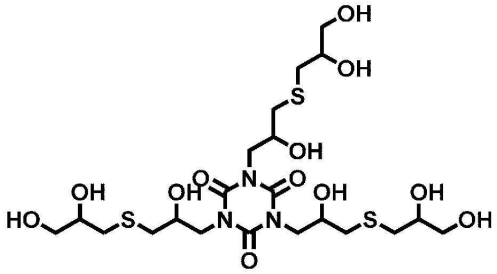
식(X-1)

[0210]

[0211] <합성예 2>

[0212] 트리글리시딜이소시아눌산(제품명 TEPIC, 닛산화학주식회사제) 5.00g, 1-티오글리세롤(후지필름와코순약주식회사제) 5.45g, 테트라부틸포스포늄 브로마이드(홋코화학주식회사제) 0.21g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 42.68g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 105℃에서 23시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(X-2)에 상당하고, 이론분자량은 621, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw은 870이었다.

[0213] [화학식 30]



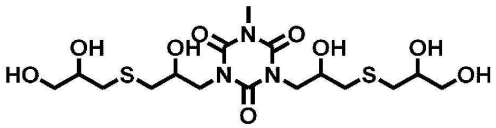
식(X-2)

[0214]

[0215] <합성예 3>

[0216] 메틸이소시아눌산디글리시딜(제품명: MeDGIC, 시코쿠화성공업주식회사제, 28.8중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 16.00g, 1-티오글리세롤(후지필름와코순약주식회사제) 3.88g, 테트라부틸포스포늄 브로마이드(홋코화학주식회사제) 0.45g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 24.52g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 105℃에서 18시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(X-3)에 상당하고, 이론분자량은 471, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw은 600이었다.

[0217] [화학식 31]



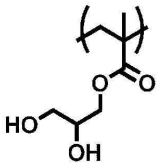
식(X-3)

[0218]

[0219] <합성예 4>

[0220] 글리세린모노메타크릴레이트(제품명: 블레머 GLM, 니찌유주식회사제) 3.00g, 2,2'-아조비스(이소부티르산메틸)(후지필름와코순약주식회사제) 0.90g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 16.44g의 용액을 적하깔때기에 첨가하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 4.11g을 첨가한 반응플라스크 중에 질소분위기하, 100℃에서 적하시켜, 15시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(X-7)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw은 4160이었다.

[0221] [화학식 32]



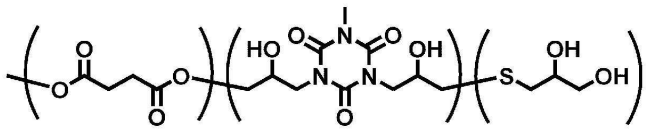
식(X-7)

[0222]

[0223] <합성예 5>

[0224] 메틸이소시아눌산디글리시딜(제품명: MeDGIC, 시코쿠화성공업주식회사제, 28.8중량% 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액) 11.00g, 석신산(도쿄화성공업주식회사제) 1.16g, 1-티오글리세롤(후지필름와코순약주식회사제) 0.53g, 에틸트리페닐포스포늄 브로마이드(도쿄화성공업주식회사제) 0.29g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 12.85g을 첨가한 반응플라스크를 질소분위기하, 100℃에서 18시간 가열교반하였다. 얻어진 반응생성물은 식(X-8)에 상당하고, GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균분자량Mw은 2800이었다.

[0225] [화학식 33]



식(X-8)

[0226]

[0227] <실시예 1>

[0228] 상기 식(X-1)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 15.5중량%) 8.22g에, 피리디늄트리플루오로메탄설폰산(도쿄화성공업주식회사제) 0.06g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 18.84g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.87g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02㎛의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물을 조제하였다.

[0229] <실시예 2>

[0230] 상기 식(X-2)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.8중량%) 7.12g에, 피리디늄트리플루오로메탄설폰산(도쿄화성공업주식회사제) 0.06g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.90g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.87g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02㎛의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물을 조제하였다.

[0231] <실시예 3>

[0232] 상기 식(X-3)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.9중량%) 7.12g에, 피리디늄트리플루오로메탄설폰산(도쿄화성공업주식회사제) 0.06g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.94g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.87g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물을 조제하였다.

[0233] <실시예 4>

[0234] 상기 식(X-2)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.8중량%) 6.32g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.17g, 피리디늄트리플루오로메탄설폰산(도쿄화성공업주식회사제) 0.06g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 19.47g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.87g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물을 조제하였다.

[0235] <비교예 1>

[0236] 상기 식(X-7)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 13.1중량%) 4.32g에, 피리디늄트리플루오로메탄설폰산(도쿄화성공업주식회사제) 0.03g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 9.21g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 1.44g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물을 조제하였다.

[0237] <비교예 2>

[0238] 상기 식(X-8)에 상당하는 반응생성물의 용액(고형분은 17.5중량%) 6.09g에, 3,3',5,5'-테트라키스(메톡시메틸)-4,4'-디하이드록시비페닐(제품명: TMOM-BP, 혼슈화학공업주식회사제) 0.21g, 피리디늄-4-하이드록시벤젠설포네이트 0.01g, 계면활성제(제품명: 메가팍 R-40, DIC주식회사제) 0.01g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 20.82g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 2.87g을 첨가하여, 용액으로 하였다. 그 용액을, 구멍직경 0.02μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용하여 여과함으로써, 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물을 조제하였다.

[0239] [레지스트 용제내성 시험]

[0240] 실시예 1~실시예 4 및 비교예 1~비교예 2에서 조제된 레지스트 하층막(보호막) 형성 조성물의 각각을 스핀코터로 실리콘웨이퍼 상에 도포(스핀코트)하였다. 도포 후의 실리콘웨이퍼를 핫플레이트 상에서 220℃, 1분간 가열하고, 막두께 100nm의 피막(보호막)을 형성하였다. 다음에, 보호막의 레지스트 용제내성을 확인하기 위해, 보호막 형성 후의 실리콘웨이퍼를, 프로필렌글리콜모노메틸에테르와 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 중량비 7 대 3으로 혼합한 용제에 1분간 침지하고, 스핀드라이 후에 100℃, 30초간 베이크하였다. 혼합용제를 침지하기 전후의 보호막의 막두께를 광간섭막두께계(제품명: 나노스펙 6100, 나노메트릭스·재팬주식회사제)로 측정하였다.

[0241] 레지스트 용제내성의 평가는, ((용제침지 전의 막두께)-(용제침지 후의 막두께))÷용제침지 전의 막두께)×100의 계산식으로부터, 용제침지에 의해 제거된 보호막의 막두께감소율(%)을 산출, 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 한편, 막두께감소율이 약 1% 이하이면 충분한 레지스트 용제내성을 갖는다고 할 수 있다.

[0242] [표 1]

표 1

실시예	막두께감소율
실시예 1	-0.0%
실시예 2	-0.5%
실시예 3	-0.5%
실시예 4	-0.0%
비교예 1	-0.1%
비교예 2	-0.0%

[0243]

[0244] 상기의 결과로부터, 실시예 1~실시예 4 및 비교예 1~2의 레지스트 하층막(보호막)은 레지스트 용제에 침지 후도 막두께변화가 매우 작았다. 따라서, 실시예 1~실시예 4의 보호막 형성 조성물은 레지스트 하층막으로서 기능하기에 충분한 레지스트 용제내성을 갖고 있다.

[0245] [염기성 과산화수소수에의 내성시험]

[0246] 염기성 과산화수소수에의 내성평가로서, 실시예 1~실시예 4 및 비교예 1~비교예 2에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)의 각각을 50nm 막두께의 질화티탄(TiN)증착기판에 도포하고, 220℃, 1분간 가열함으로써, 막두께 100nm가 되도록 보호막을 성막하였다. 다음에, 28% 암모니아수, 33% 과산화수소, 물을 각각 중량비 1 대 4 대 20이 되도록 혼합하여, 염기성 과산화수소수를 조제하였다. 상기의 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)을 도포한 TiN증착기판을 50℃로 가온한 이 염기성 과산화수소수 중에 침지하고, 침지 직후부터 보호막이 기판으로부터 완전히 박리될 때까지의 시간(박리시간)을 측정하였다. 염기성 과산화수소수에의 내성시험의 결과를 표 2에 나타낸다. 한편, 박리시간이 길어질수록, 염기성 과산화수소수를 이용한 웨트에칭액에의 내성이 높다고 할 수 있다.

[0247] [표 2]

표 2

예	보호막의 박리시간
실시예 1	1200초 이상
실시예 2	998초
실시예 3	537초
실시예 4	1200초 이상
비교예 1	203초
비교예 2	109초

[0248]

[0249] 상기 표의 결과로부터, 실시예 1~실시예 4에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)을 이용하여 제작한 도막은, 염기성 과산화수소수용액에 대하여 충분한 내성을 갖는 것이 나타났다. 즉, 이들 도막은, 염기성 과산화수소수용액에 대한 보호막이 될 수 있는 것을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1~실시예 4는, 비교예 1 내지 비교예 2와 비교하여, 염기성 과산화수소수를 이용한 웨트에칭액에 대하여 양호한 내성을 나타낸다고 할 수 있다. 따라서, 실시예 1~실시예 4는, 비교예 1~2와 비교하여, 염기성 과산화수소수에 대하여, 양호한 약액내성을 나타내는 점에서, 반도체용 웨트에칭액에 대한 보호막으로서 한층 유용하다.

[0250] [에칭선택비의 평가]

[0251] 에칭선택비의 평가로서, 상기의 실시예 1~실시예 4 및 비교예 1에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)의 각각을 실리콘웨이퍼 상에 도포하고, 220℃, 1분간 가열함으로써, 막두께 100nm가 되도록 보호막을 성막하였다. 다음에, 성막한 보호막을 드라이에칭장치(제품명: RIE-10NR, 삼코주식회사제)를 이용하여, 염소가스, 및 질소가스와 수소가스의 혼합가스에 의한 드라이에칭을 행함으로써, 보호막의 드라이에칭속도의 비(드라이에칭속도의 선택비)를 측정하였다. 에칭선택비의 측정결과를 표 3에 나타낸다. 한편, 에칭선택비가 커질수록, 드라이에칭속도가 빠르다고 할 수 있다.

[0252] [표 3]

표 3

실시예	에칭선택비 (CF_4) (비교예 1 비)
실시예 1	1.15
실시예 2	1.27
실시예 3	1.35
실시예 4	1.16
비교예 1	1.00

[0253]

[0254] 상기의 결과로부터, 실시예 1~실시예 4는, 비교예 1과 비교하여 드라이에칭선택비가 높으므로, 드라이에칭속도가 빠르다고 할 수 있다. 즉, 실시예 1~실시예 4는, 보호막을 제거하기 위해 필요한 드라이에칭시간을 단축할 수 있는 점에서, 하지기판에의 데미지를 저감할 수 있으므로 유용하다.

[0255] 즉, 실시예 1~실시예 4는, 비교예 1~비교예 2보다도 염기성 과산화수소수를 이용한 반도체용 웨트에칭액에의 내성이 우수하고, 비교예 1보다도 에칭속도가 빠르다. 따라서, 본 발명에 따르면, 고웨트에칭액내성, 고에칭속도

를 겸비하는 보호막 형성 조성물을 제공할 수 있다.

[0256] [광학파라미터의 평가]

[0257] 본 명세서에 기재된 실시예 1~실시예 3 및 비교예 1~비교예 2에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물(보호막 형성 조성물)을, 각각 스핀코터로 실리콘웨이퍼 상에 도포(스핀코트)하였다. 도포 후의 실리콘웨이퍼를 핫플레이트 상에서 220℃, 1분간 가열하여, 보호막 형성 조성물(막두께 100nm)을 형성하였다. 그리고, 이들 보호막 형성 조성물을 분광 엘립소미터(제품명: VUV-VASE VU-302, J.A.Woollam사제)를 이용하여, 파장 193nm에서의 n값(굴절률) 및 k값(감쇠계수 또는 흡광계수)을 측정하였다. 광학파라미터의 측정결과를 표 4에 나타낸다.

[0258] [표 4]

표 4

실시예	n/k @193nm
실시예 1	1.86/0.15
실시예 2	1.89/0.26
실시예 3	1.92/0.30
비교예 1	1.69/0.01
비교예 2	1.87/0.29

[0259]

[0260] [승화물량의 측정]

[0261] 승화물량의 측정은 국제공개 제2007/111147호 팜플렛에 기재되어 있는 승화물량 측정장치를 이용하여 실시하였다. 우선, 직경 4인치의 실리콘웨이퍼 기판에, 실시예 1~실시예 3, 비교예 1~비교예 2에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물을 스핀코터로, 막두께 100nm가 되도록 도포하였다. 레지스트 하층막이 도포된 웨이퍼를 핫플레이트가 일체화한 상기 승화물량 측정장치에 세트하고, 120초간 베이크하여, 승화물을 QCM(Quartz Crystal Microbalance)센서, 즉 전극이 형성된 수정진동자에 포집하였다. QCM센서는, 수정진동자의 표면(전극)에 승화물이 부착되면 그 질량에 따라 수정진동자의 주파수가 변화하는(낮아지는) 성질을 이용하여, 미량의 질량변화를 측정할 수 있다.

[0262] 상세한 측정순서는, 이하와 같다. 승화물량 측정장치의 핫플레이트를 표 5에 기재된 측정온도로 승온하고, 펌프유량을 2.4m^3/s로 설정하여, 최초의 60초간은 장치안정화를 위해 방치하였다. 그 후 즉시, 레지스트 하층막이 피복된 웨이퍼를 슬라이드구로부터 신속하게 핫플레이트에 싣고, 60초의 시점부터 180초의 시점(120초간)의 승화물의 포집을 행하였다. 한편, 상기 승화물량 측정장치의 QCM센서와 포집깔때기부분의 접속이 되는 플로우 어태치먼트(검출부분)에는 노즐을 부착하지 않고 사용하고, 그 때문에, 센서(수정진동자)와의 거리가 30mm인 챔버유닛의 유로(입구직경: 32mm)로부터, 기류가 좁아지는 일 없이 유입된다. 또한, QCM센서에는, 전극으로서 규소와 알루미늄을 주성분으로 하는 재료(AlSi)를 이용하여, 수정진동자의 직경(센서직경)이 14mm, 수정진동자표면의 전극직경이 5mm, 공진주파수가 9MHz인 것을 이용하였다.

[0263] 얻어진 주파수변화를, 측정에 사용한 수정진동자의 고유값으로부터 그램으로 환산하고, 레지스트 하층막이 도포된 웨이퍼 1매의 승화물량과 시간경과의 관계를 명백히 하였다. 한편, 최초의 60초간은 장치안정화를 위해 방치한(웨이퍼를 세트하지 않은) 시간대이며, 웨이퍼를 핫플레이트에 실은 60초의 시점부터 180초의 시점까지의 측정값이 웨이퍼의 승화물량에 관한 측정값이다. 해당 장치로부터 정량한 레지스트 하층막의 승화물량을 승화물량비로서 표 5에 나타낸다. 한편, 승화물량은 비교예 1의 값을 1로 환산하여 나타낸다.

[0264] [표 5]

표 5

예	소성온도	승화물량(비교예 1 비)
실시예 1	220℃	0.09
실시예 2	220℃	0.08
실시예 3	220℃	0.20
비교예 1	220℃	1.00
비교예 2	220℃	2.33

[0265]

[0266] [매립성 평가기판에의 매립성 평가]

[0267] 50nm 트렌치(L(라인)/S(스페이스))를 형성한 실리콘기판에, CVD법으로 실리콘산화막을 20nm 정도 퇴적시켜 제작한, 실리콘산화막이 트렌치 표면부에 형성된 실리콘가공기판(실리콘산화막 퇴적 후: 10nm 트렌치(L(라인)/S(스

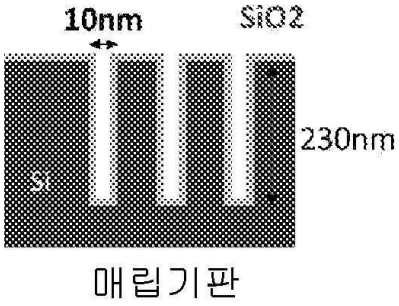
페이스)) 상에, 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포하였다. 그 후, 핫플레이트 상에서 220℃ 1분간 가열하여, 레지스트 하층막을 막두께 약 100nm로 형성하였다. 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여, 실시예 2에서 얻은 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포한 트렌치를 갖는 기판의 단면형상(도 1)을 관찰함으로써, 매립성을 평가하였다. 실시예의 레지스트 하층막 형성 조성물에 있어서는, 실리콘산화막의 간격인 10nm 트렌치(L(라인)/S(스페이스))기판에, 이 조성물이 보이드(공극 등)를 발생시키는 일 없이 매립되어 있는 것을 알 수 있다(도 2).

[0268] 산업상 이용가능성

[0269] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물 또는 보호막 형성 조성물은, 반도체리소그래피 공정에 있어서의 레지스트 하층막으로서, 더 나아가 반도체기판을 웨트에칭가공하는 경우의 보호막으로서 유용하다.

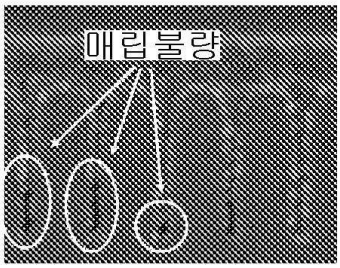
도면

도면1

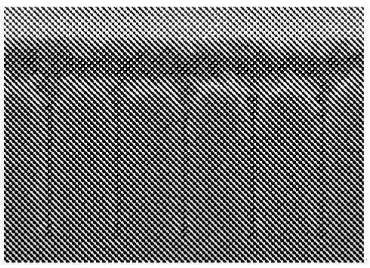


매립기판

도면2



매립불량의 예



실시예 2