



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년10월30일  
(11) 등록번호 10-1195468  
(24) 등록일자 2012년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/11 (2006.01) C08G 59/42 (2006.01)  
H01L 21/027 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7005381  
(22) 출원일자(국제) 2005년09월27일  
심사청구일자 2010년06월30일  
(85) 번역문제출일자 2007년03월07일  
(65) 공개번호 10-2007-0065316  
(43) 공개일자 2007년06월22일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/017734  
(87) 국제공개번호 WO 2006/040922  
국제공개일자 2006년04월20일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2004-00299715 2004년10월14일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
WO2003011974 A1  
JP평성05072736 A  
JP평성09078031 A  
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤  
일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1  
(72) 발명자  
하타나카 타다시  
일본, 토야마 939-2753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 전자재료연구소내  
에노모토 토모유키  
일본, 토야마 939-2753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 전자재료연구소내  
키무라 시게오  
일본, 토야마 939-2753, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 전자재료연구소내  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **방향족 술폰산 에스테르 화합물 및 광산발생제를 포함하는 하층반사방지막 형성조성물**

**(57) 요약**

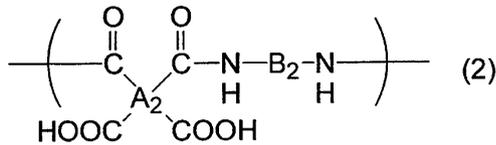
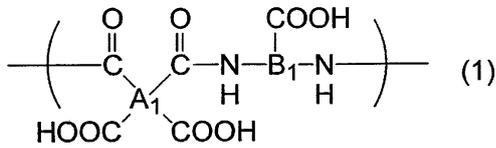
[과제] 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에서 사용되고, 포토레지스트용의 알칼리성 현상액으로 현상할 수 있는 하층반사방지막을 형성하기 위한 하층반사방지막 형성조성물, 및 그 하층반사방지막 형성조성물을 사용한 포토레지스트 패턴의 형성방법을 제공하는 것. [해결수단] 폴리아미드산, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물, 방향족 술폰산에스테르화합물, 광산발생제 및 용제를 포함하는 하층반사방지막 형성조성물.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

알칼리성 현상액에 의해 포토레지스트와 함께 현상되는 하층반사방지막을 형성하기 위한 하층반사방지막 형성조성물에 있어서, 식 (1) 및 식 (2):

[화학식 1]



(식 중, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 4가의 유기기를 나타내고, B<sub>1</sub>은 3가의 유기기를 나타내고, B<sub>2</sub>는 2가의 유기기를 나타낸다)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물, 방향족 술폰산에스테르화합물, 광산발생제 및 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

추가로 흡광성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

추가로 방향족 카르본산화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 가교성 화합물이 에폭시기를 2 내지 4개 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

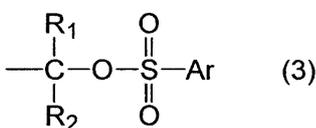
상기 광산발생제가 요오드늄염화합물 또는 술포늄염화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 방향족 술폰산에스테르화합물이, 식 (3):

[화학식 2]



(식 중, Ar은 탄소 원자 수 1-6의 알킬기, 탄소 원자 수 1-6의 알콕시기, 수산기, 니트로기, 시아노기, 아미노

기, 할로젠기, 카르복실기 및 탄소 원자 수 1-6의 알콕시카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기로 치환 될 수 있는 벤젠환, 나프탈렌환, 또는 안트라센환을 나타내고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립하여, 수소 원자 또는 탄소 원자 수 1-6의 알킬기를 표시하고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 결합하여 탄소 원자 수 3-8의 환을 형성할 수 있다.)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 7**

제 6항에 있어서,

상기 방향족 술폰산 에스테르화합물이 상기 식 (3)으로 표시되는 구조를 2 내지 4개 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 8**

제 2항에 있어서,

상기 흡광성 화합물이 나프탈렌카르본산에스테르화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 나프탈렌카르본산에스테르화합물이 나프탈렌카르본산화합물과 에폭시화합물을 반응시켜 제조되는 화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 10**

제 3항에 있어서,

상기 방향족 카르본산화합물이 페놀성 수산기를 갖는 방향족 카르본산화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 11**

제 3항에 있어서,

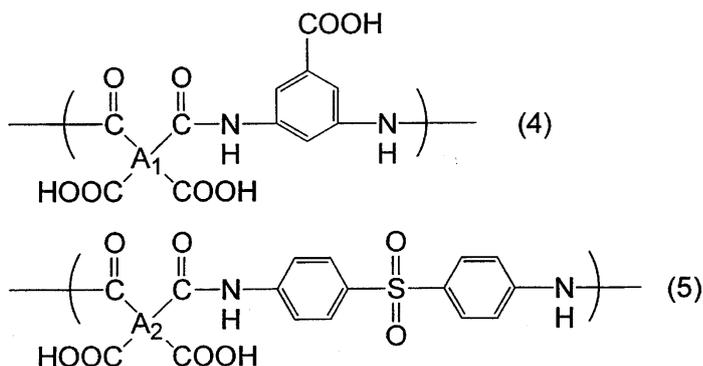
상기 방향족 카르본산화합물이 페놀성 수산기를 갖는 나프탈렌카르본산화합물인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

상기 폴리아미드산이 식 (4) 및 식 (5):

[화학식 3]



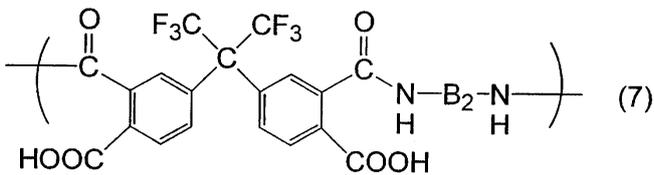
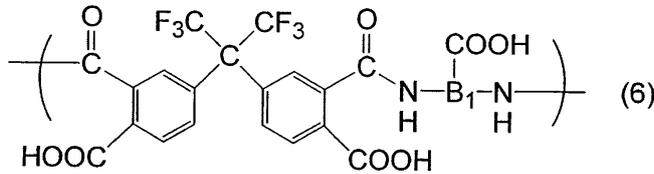
(식 중, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 4개의 유기기를 표시한다)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산인 것을 특징으로 하는 하층 반사방지막 형성조성물.

**청구항 13**

제 1항에 있어서,

상기 폴리아미드산이 식 (6) 및 식 (7):

[화학식 4]



(식 중, B<sub>1</sub>은 3개의 유기기를 표시하고, B<sub>2</sub>는 2개의 유기기를 표시한다)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산인 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물.

**청구항 14**

제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 기재된 하층반사방지막 형성조성물을 반도체 기판상에 도포하고, 소성하여 하층반사방지막을 형성하는 공정, 상기 하층반사방지막상에 포토레지스트층을 형성하는 공정, 상기 하층반사방지막과 상기 포토레지스트층으로 피복된 반도체 기판을 노광하는 공정, 상기 노광 후에 알칼리성 현상액으로 현상하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조에 사용되는 포토레지스트 패턴의 형성방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 tj 사용되는 하층반사방지막 형성조성물, 및 그 하층반사방지막 형성조성물을 사용한 포토레지스트 패턴의 형성방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액으로 현상할 수 있는 하층반사방지막을 형성하기 위한 하층반사방지막 형성조성물에 관한 것이다. 또한, 그 하층반사방지막 형성조성물을 사용한 포토레지스트와 하층반사방지막을 동시에 현상하는 것에 의한 포토레지스트 패턴의 형성방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 반도체 장치의 제조에 있어서, 포토레지스트를 사용한 리소그래피에 의한 미세가공이 행해진다. 미세가공은 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판상에 포토레지스트의 박막을 형성하고, 그 위에 디바이스의 패턴이 그려진 마스크 패턴을 사이에 넣어 자외선 등의 활성광선을 조사하고, 현상하여 얻어진 포토레지스트 패턴을 보호막으로서 기판을 에칭처리하는 것에 의해, 기판 표면에 상기 패턴에 대응하는 미세요철을 형성하는 가공법이다. 그러나, 이들 리소그래피 공정에서는, 노광에 사용된 광의 기판으로부터의 반사에 의한 정제파의 영향이나, 기판의 단차에 의한 난반사의 영향에 의해, 포토레지스트 패턴의 치수 정밀도가 저하한다는 문제가 발생하였다. 여기서 이 문제를 해결하고자, 포토레지스트와 기판 사이에 하층 반사방지막(bottom anti-reflective coating)을 설치하는 방법이 검토되고 있다.

[0003] 이들 하층반사방지막은 그 위에 도포되는 포토레지스트와의 인터믹싱을 방지하기 위해, 열가교성 조성물을 사용하여 형성되는 경우가 많다. 그 결과, 반사방지막은 포토레지스트용의 알칼리성 현상액에 불용으로 되고, 반도체 기판 가공에 선행하는 하층반사방지막의 제거는 드라이에칭에 의해 행해지는 것이 필요하다(예를 들어, 특허 문헌 1 참조).

[0004] 그러나, 하층반사방지막의 드라이에칭에 의한 제거와 동시에, 포토레지스트도 에칭에 의해 제거된다. 그 결과,

기관 가공에 필요한 포토레지스트의 막 두께의 확보가 어렵게 된다는 문제가 생긴다. 이는 해상성 향상을 목적으로 하여, 박막의 포토레지스트가 사용되는 경우에, 특히 중대한 문제가 된다.

[0005] 한편, 반도체 장치 제조에 있어서의 이온 주입공정은, 포토레지스트 패턴을 주형으로 하여 반도체 기관에 불순물을 도입하는 공정으로서, 기관 표면에 손상을 주는 것을 피하기 위해, 포토레지스트 패턴 형성에 따라서는 드라이에칭 공정을 행하는 것이 불가능하다. 이 때문에, 이온 주입공정에 의한 포토레지스트 패턴의 형성에 있어서는 드라이에칭에 의한 제거를 필요로 하는 반사방지막을 포토레지스트의 하층에 사용할 수 없었다. 지금까지 이온주입공정에서 주형으로 사용되고 있는 포토레지스트 패턴은, 그 선포이 넓고, 기관에서의 노광광의 반사에 기인하는 정제파의 영향이나, 기관의 단차에 의한 노광 조사광의 난반사의 영향을 받는 것이 작았기 때문에, 염료를 넣은 포토레지스트를 사용하는 것이나 포토레지스트 상층에 반사방지막을 사용하는 것으로 반사에 의한 문제는 해결될 수 있었다. 그러나, 최근의 패턴 사이즈의 미세화에 수반하여, 이온 주입공정에서 사용되는 포토레지스트에도 미세한 패턴이 필요로 되기 시작하고, 포토레지스트의 하층에 반사방지막을 사용하는 것이 필요하게 되었다.

[0006] 이에 따라, 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액에 용해하고, 포토레지스트와 동시에 현상제거 할 수 있는 하층반사방지막의 개발이 요구되었다. 그런데, 지금까지도, 포토레지스트와 동시에 현상 제거할 수 있는 하층반사방지막에 대한 검토가 되고 있다(예를 들어, 특허문헌 2, 특허문헌 3, 특허문헌 4, 특허문헌 5, 특허문헌 6 참조). 그러나 미세가공에의 적용성이나, 형성되는 패턴 형상 등의 점에서, 충분한 것은 아니었다.

[0007] 특허문헌 1: 미국특허 제6156479호 명세서

[0008] 특허문헌 2: 일본특허 제2686898호 공보

[0009] 특허문헌 3: 일본특허공개 평9-78031호 공보

[0010] 특허문헌 4: 일본특허공개 평11-72925호 공보

[0011] 특허문헌 5: 국제공개 제03/057678호 팜플렛

[0012] 특허문헌 6: 국제공개 제03/058345호 팜플렛

**발명의 상세한 설명**

[0013] 발명이 해결하고자 하는 과제

[0014] 본 발명은 상기 사정에 따라 된 것으로서, 포토레지스트 현상에 사용되는 알칼리성 현상액에 가용인 하층반사방지막, 및 그 하층반사방지막을 형성하기 위한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

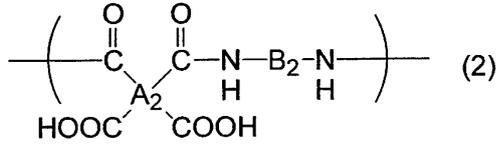
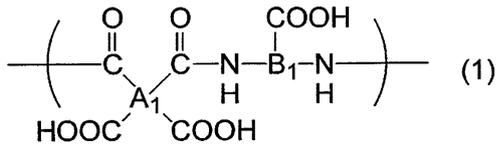
[0015] 즉, 본 발명의 목적은, 반도체 장치의 제조에 사용되는 하층반사방지막 형성조성물을 제공하는 것이다. 그리고, 상층에 도포, 형성되는 포토레지스트와의 인터믹싱을 일으키지 않고, 알칼리성 현상액에 용해하고, 포토레지스트와 동시에 현상제거가능하고, 양호한 형상의 포토레지스트 패턴을 부여할 수 있는 하층반사방지막을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 상기 하층반사방지막 형성조성물을 사용한 반도체 장치의 제조에 사용되는 포토레지스트 패턴의 형성방법을 제공하는 것에 있다.

[0016] 과제를 해결하기 위한 수단

[0017] 이와 같은 현상을 고려하여 본 발명자 등은 예의연구를 거듭한 결과, 방향족술폰산에스테르화합물 및 광산발생제를 함유하는 조성물에 의해, 우수한 하층반사방지막을 형성할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성한 것이다.

[0018] 즉, 본 발명은, 제1 관점으로서, 알칼리성 현상액에 의해 포토레지스트와 함께 현상되는 하층반사방지막을 형성하기 위한 하층반사방지막 형성조성물에 있어서, 식 (1) 및 식 (2):

[0019] [화학식 1]



[0020]

[0021]

(식 중, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 4가의 유기기를 나타내고, B<sub>1</sub>은 3가의 유기기를 나타내고, B<sub>2</sub>는 2가의 유기기를 나타낸다)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물, 방향족 술폰산 에스테르화합물, 광산발생제 및 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 하층반사방지막 형성조성물,

[0022]

제2 관점으로서, 추가로 흡광성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 제1 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0023]

제3 관점으로서, 추가로 방향족 카르본산화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 제1 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0024]

제4 관점으로서, 상기 가교성 화합물이 에폭시기를 2 내지 4개 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 제1 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0025]

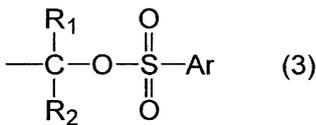
제5 관점으로서, 상기 광산발생제가 요오드늄염화합물 또는 술포늄염화합물인 것을 특징으로 하는, 제1 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0026]

제6 관점으로서, 상기 방향족 술폰산에스테르화합물이 식 (3):

[0027]

[화학식 2]



[0028]

[0029]

(식 중, Ar은 탄소 원자 수 1-6의 알킬기, 탄소 원자 수 1-6의 알콕시기, 수산기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 할로젠기, 카르복실기 및 탄소 원자 수 1-6의 알콕시카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기로 치환될 수 있는 벤젠환, 나프탈렌환, 또는 안트라센환을 나타내고, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립하여, 수소 원자 또는 탄소 원자 수 1-6의 알킬기를 표시하고, 또는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 서로 결합하여 탄소 원자 수 3-8의 환을 형성할 수 있다.)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 제1 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0030]

제7 관점으로서, 상기 방향족 술폰산에스테르화합물이, 상기 식 (3)으로 표시되는 구조를 2 내지 4개 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는, 제6 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0031]

제8 관점으로서, 상기 흡광성 화합물이 나프탈렌카르본산 에스테르화합물인 것을 특징으로 하는, 제2 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0032]

제9 관점으로서, 상기 나프탈렌카르본산 에스테르화합물이 나프탈렌카르본산화합물과 에폭시화합물을 반응시켜 제조되는 화합물인 것을 특징으로 하는, 제8 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0033]

제10 관점으로서, 상기 방향족 카르본산화합물이, 페놀성 수산기를 갖는 방향족 카르본산화합물인 것을 특징으로 하는, 제3 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

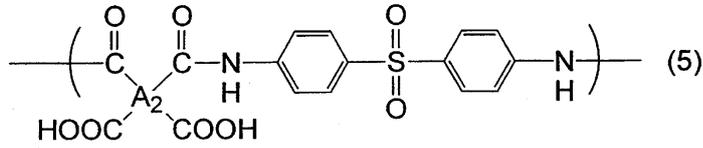
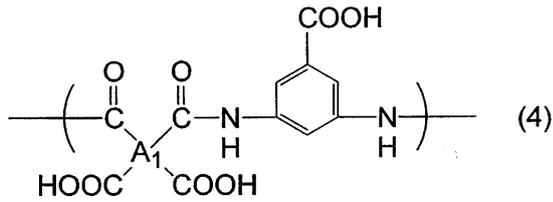
[0034]

제11 관점으로서, 상기 방향족 카르본산화합물이 페놀성 수산기를 갖는 나프탈렌카르본산화합물인 것을 특징으로 하는, 제3 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0035]

제12 관점으로서, 상기 폴리아미드산이 식 (4) 및 식 (5):

[0036] [화학식 3]

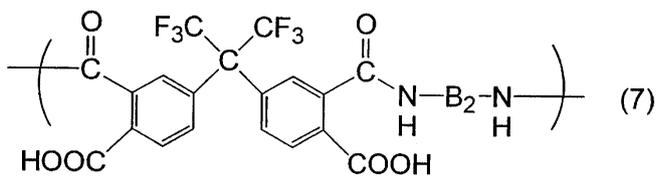
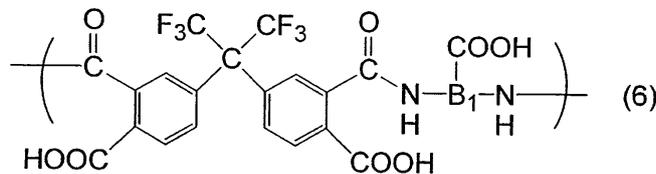


[0037]

[0038] (식 중, A<sub>1</sub> 및 A<sub>2</sub>는 4가의 유기기를 표시한다)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산인 것을 특징으로 하는 하층 반사방지막 형성조성물,

[0039] 제13 관점으로서, 상기 폴리아미드산이 식 (6) 및 식 (7):

[0040] [화학식 4]



[0041]

[0042] (식 중, B<sub>1</sub>은 3가의 유기기를 표시하고, B<sub>2</sub>는 2가의 유기기를 표시한다)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산인 것을 특징으로 하는, 제1 관점에 기재된 하층반사방지막 형성조성물,

[0043] 제14 관점으로서, 제1 관점 내지 제13 관점 중 어느 하나에 기재된 하층반사방지막 형성조성물을 반도체 기판상에 도포하고 소성하여 하층반사방지막을 형성하는 공정, 상기 하층반사방지막 상에 포토레지스트층을 형성하는 공정, 상기 하층반사방지막과 상기 포토레지스트층으로 피복된 반도체 기판을 노광하는 공정, 상기 노광 후에 알칼리성 현상액으로 현상하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조에 사용되는 포토레지스트 패턴의 형성방법이다.

[0044] 발명을 실시하기 위한 최적의 형태

[0045] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은, 상기 식 (1) 및 상기 식 (2)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물, 방향족 술폰산 에스테르화합물, 광산발생제 및 용제를 포함한다. 또, 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은, 흡광성 화합물, 방향족 카르본산화합물 및 계면활성제 등을 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 있어서의 고형분의 비율은, 각 성분이 균일하게 용해하여 있는 한은 특별히 한정은 하지 않으나, 예를 들어, 1-50질량%이고, 또는 3-30질량%이고, 또는 5-25질량%이고, 또는 10-15질량%이다. 여기서, 고형분이란, 하층반사방지막 형성조성물 전 성분에서 용제성분을 제외한 것이다.

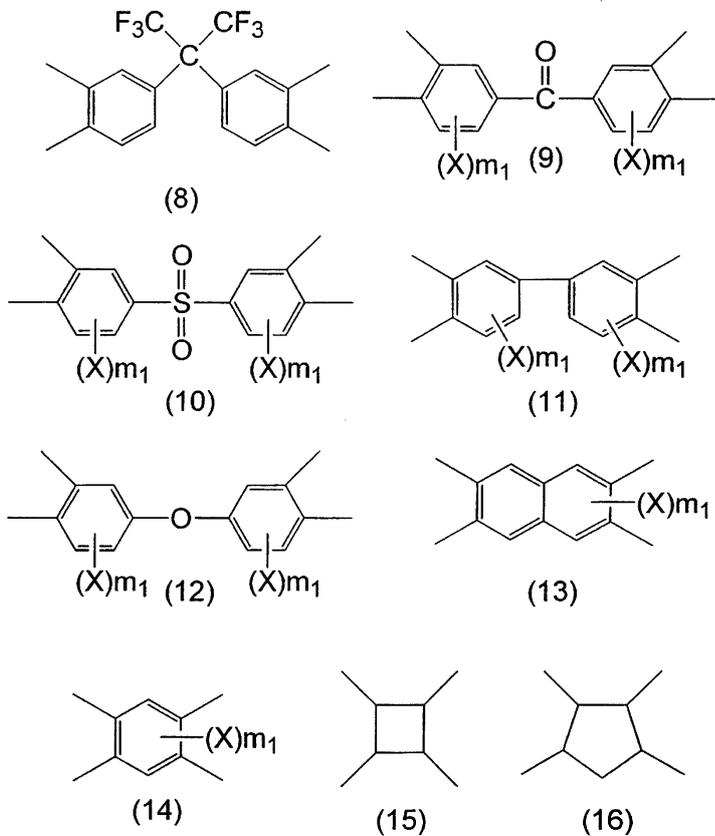
[0047] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0048] <폴리아미드산>

[0049] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은 상기 식 (1)로 표시되는 구조와 상기 식 (2)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산을 포함한다.

[0050] 식 (1)에서 A<sub>1</sub>은 4가의 유기기를 표시하고, B<sub>1</sub>은 3가의 유기기를 표시한다. A<sub>1</sub>으로서는, 예를 들어, 식 (8)-(16)을 들 수 있다(식 중, X는 탄소 원자 수 1-5의 알킬기, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 탄소 원자 수 1-5의 알콕시기, 수산기, 카르복실기, 페녹시기, 트리플루오로메틸기 또는 니트로기를 표시하고, m<sub>1</sub>은 0, 1 또는 2의 수를 표시한다).

[0051] [화학식 5]

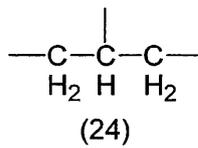
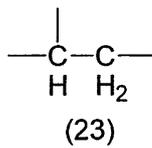
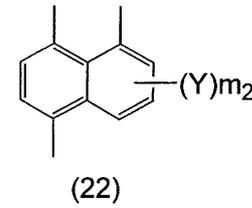
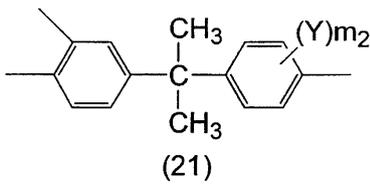
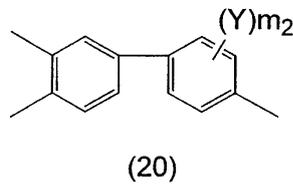
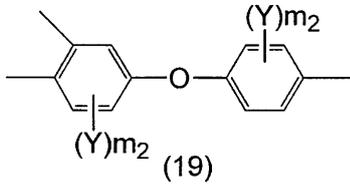
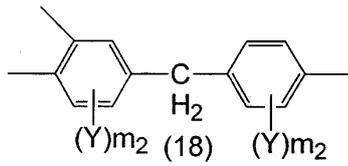
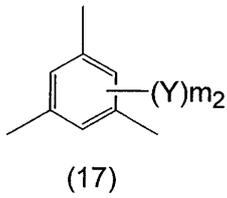


[0052]

[0053] 탄소 원자 수 1-5의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 시클로펜틸기 및 노르말펜틸기 등이다. 탄소 원자 수 1-5의 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, 시클로펜틸옥시기 및 노르말펜틸옥시기 등이다.

[0054] B<sub>1</sub>으로서는, 예를 들어, 식 (17)-(24)를 들 수 있다(식 중 Y는, 탄소 원자 수 1-5의 알킬기, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 탄소 원자 수 1-5의 알콕시기, 수산기, 카르복실기, 페녹시기, 트리플루오로메틸기 또는 니트로기를 표시하고, m<sub>2</sub>는 0, 1 또는 2의 수를 표시한다).

[0055] [화학식 6]

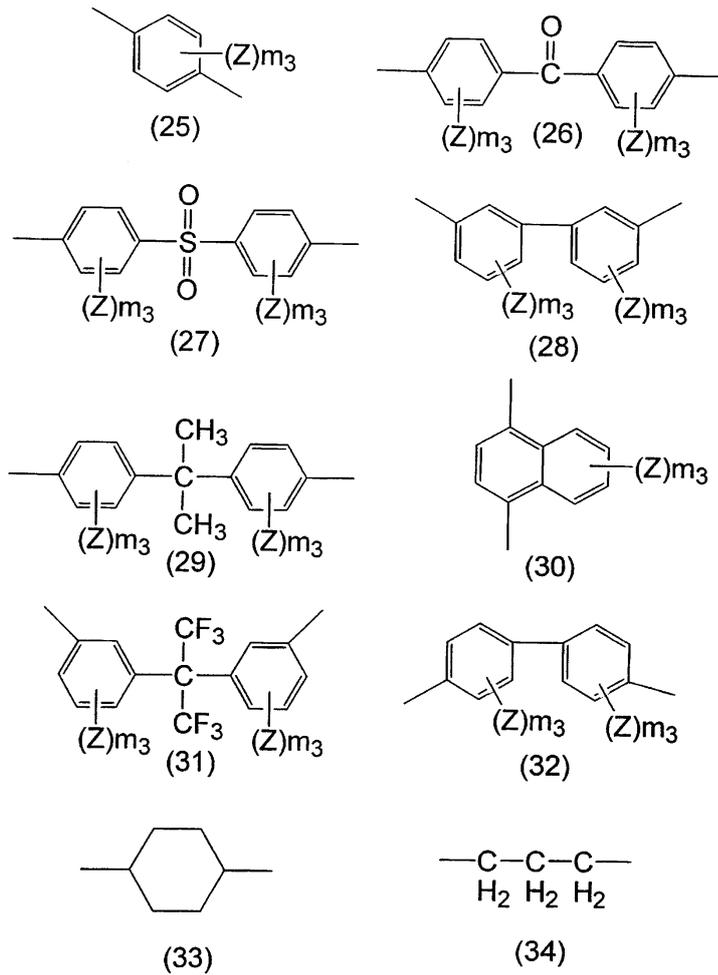


[0056]

[0057] 상기 식 (2)에서, A<sub>2</sub>는 4개의 유기기를 표시하고, B<sub>2</sub>는 2개의 유기기를 표시한다. A<sub>2</sub>로서는, 예를 들어, 상기 식 (8)-(16)을 들 수 있다.

[0058] B<sub>2</sub>로서는, 예를 들어, 식 (25)-(34)를 들 수 있다(식 중 Z는, 탄소 원자 수 1-5의 알킬기, 염소 원자, 브롬 원자, 불소 원자, 탄소 원자 수 1-5의 알콕시기, 수산기, 카르복실기, 페녹시기, 트리플루오로메틸기 또는 니트로기를 표시하고, m<sub>3</sub>는 0, 1 또는 2의 수를 표시한다).

[0059] [화학식 7]



[0060]

[0061] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산의 중량평균분자량으로서는, 폴리스티렌환산으로, 예를 들어, 1000-100000이고, 또는 1500-50000이고, 또는 2000-30000이고, 또는 5000-10000이다. 중량평균분자량이 상기의 값보다 작은 경우에는, 형성되는 하층반사방지막의 포토레지스트에 사용되는 용제에의 용해도가 높게 되고, 그 결과, 하층반사방지막이 포토레지스트와의 인터믹싱을 일으키는 경우가 있다. 중량평균분자량이 상기의 값보다 큰 경우에는, 형성되는 하층반사방지막의 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액에 대한 용해성이 불충분하게 되고, 현상 후에 하층반사방지막의 잔사가 존재하는 경우가 있다.

[0062] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 포함되는 폴리아미드산을 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 기존의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 디아민화합물과, 테트라카르본산 또는 그 유도체인 테트라카르본산이무수물화합물 또는 디카르본산 디할로젠화물 등을 반응, 중합시키는 것에 의해 폴리아미드산을 제조할 수 있다. 또한, 비스실릴화 디아민화합물과 테트라카르본산이무수물화합물을 사용한 중합에 의해 폴리아미드산실릴에스테르를 합성한 후, 산에 의해 실릴에스테르부분을 분해하여 폴리아미드산을 제조할 수 있다.

[0063] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 함유되는 폴리아미드산은 (a)테트라카르보산이무수물화합물, (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물, 및 (c)디아민화합물로부터 제조할 수 있다.

[0064] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산의 제조에 사용되는 (a)테트라카르본산이무수물화합물은 특별히 한정하지는 않는다. (a)테트라카르본산이무수물화합물은 1종이 사용되어도 좋고, 또한, 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다. 구체적 예로서는, 피로멜리트산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르본산이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산이무수물 및 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산이무수물 등의 방향족 테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르본산이무수물, 및 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌호박산이무수물과 같은

지환식 테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산이무수물과 같은 지방족 테트라카르본산이무수물을 들 수 있다.

[0065] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산의 제조에 사용되는 (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물은 특별히 한정하지는 않는다. (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물로서는, 예를 들어, 1 내지 3개의 카르복실기를 갖는 디아민화합물을 들 수 있다. (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물은 1종을 사용하여도 좋고, 또는 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다. 구체적 예로서는, 2,4-디아미노안식향산, 2,5-디아미노안식향산, 3,5-디아미노안식향산, 4,6-디아미노-1,3-벤젠디카르본산, 2,5-디아미노-1,4-벤젠디카르본산, 비스(4-아미노-3-카르복시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3,5-디카르복시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-카르복시페닐)술폰, 비스(4-아미노-3,5-디카르복시페닐)술폰, 4,4'-디아미노-3,3'-디카르복시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디카르복시-5,5'-디메틸비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디카르복시-5,5'-디메톡시비페닐, 1,4-비스(4-아미노-3-카르복시페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-3-카르복시페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노-3-카르복시페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노-3-카르복시페녹시)페닐]프로판, 및 2,2-비스[4-(4-아미노-3-카르복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등을 들 수 있다.

[0066] 또, 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산의 제조에 사용되는 (c)디아민화합물로서는 특별히 한정은 없다. (c)디아민화합물은 1종을 사용하여도 좋고, 또한, 2종 이상을 동시에 사용할 수도 있다. 구체적 예로서는, 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 2,5-디아미노페놀, 4,6-디아미노레졸시놀, 2,5-디아미노하이드로퀴논, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)에테르, 비스(4-아미노-3,5-디히드록시페닐)에테르, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)메탄, 비스(4-아미노-3,5-히드록시페닐)메탄, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)술폰, 비스(4-아미노-3,5-디히드록시페닐)술폰, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3,5-디히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시-5,5'-디메틸비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시-5,5'-디메톡시비페닐, 1,4-비스(3-아미노-4-히드록시페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-히드록시페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-3-히드록시페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-3-히드록시페녹시)벤젠, 비스[4-(3-아미노-4-히드록시페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노-4-히드록시페녹시)페닐]프로판, 및 2,2-비스[4-(3-아미노-4-히드록시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 페놀성 수산기를 갖는 디아민화합물, 1,3-디아미노-4-메르캅토벤젠, 1,3-디아미노-5-메르캅토벤젠, 1,4-디아미노-2-메르캅토벤젠, 비스(4-아미노-3-메르캅토페닐)에테르, 및 2,2-비스(3-아미노-4-메르캅토페닐)헥사플루오로프로판 등의 티오페놀기를 갖는 디아민화합물, 1,3-디아미노벤젠-4-술폰산, 1,3-디아미노벤젠-5-술폰산, 1,4-디아미노벤젠-2-술폰산, 비스(4-아미노벤젠-3-술폰산)에테르, 4,4'-디아미노비페닐-3,3'-디술폰산, 및 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸비페닐-6,6'-디술폰산 등의 술폰산기를 갖는 디아민화합물, 3,5-디아미노안식향산-tert-부틸에스테르, 3,5-디아미노안식향산에톡시메틸에스테르, 3,5-디아미노안식향산메틸에스테르, 3,5-디아미노안식향산노르말프로필에스테르, 및 3,5-디아미노안식향산이소부틸에스테르 등의 카르본산에스테르를 함유하는 디아민화합물을 들 수 있다. 또한, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌-비스(2,6-에틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2-이소프로필-6-메틸아닐린), 4,4'-메틸렌-비스(2,6-디이소프로필아닐린), 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌디아민, 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민, o-톨리딘, m-톨리딘, 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아닐리노)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아닐리노)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(3-아미노-4-톨루일)헥사플루오로프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스(4-아미노페닐)술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 아민화합물을 들 수 있다.

[0067] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산의 제조에 있어서, 사용되는 전 디아민화합물에서 차지하는 (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물의 비율은, 예를 들어, 1-99질량%이고, 또는 5-80질량%이고, 또는 10-60질량%이고, 또는 20-50질량%이고, 또는 30-40질량%이다. (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물의 비율이 이보다 작은 경우에는, 형성되는 하층반사방지막의 알칼리성 현상액에 대한 용해성이 불충분한 것으로 된다.

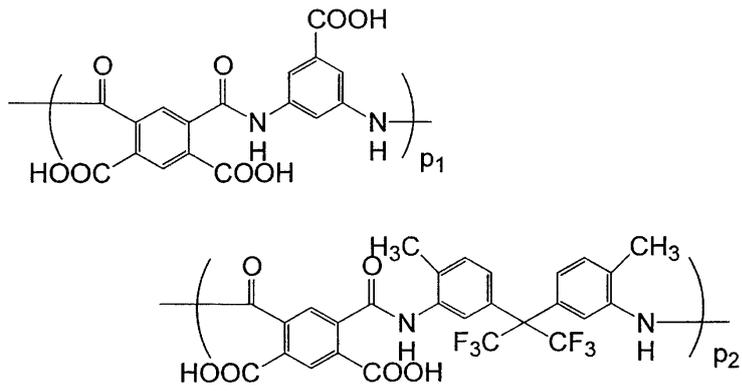
[0068] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산이 (a)테트라카르본산이무수물화합물, (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물, 및 (c)디아민화합물로부터 제조되는 경우에 있어서, 사용되는 디아민화합물의 총 몰수와 테트라카르본산이무수물화합물의 총 몰수의 비는 0.8-1.2일 것이 요구된다. 통상의 중축합반응과 같이, 이 몰비가 1

에 근접할수록 생성하는 폴리아미드산의 중합도는 커져 분자량이 증가한다.

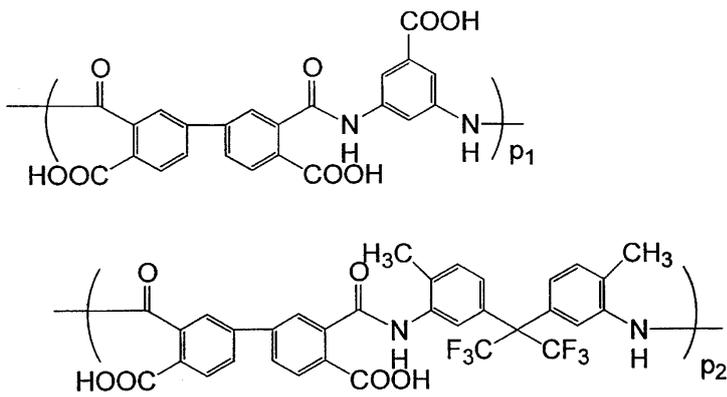
- [0069] 폴리아미드산의 제조에 있어서, 디아민화합물과 테트라카르본산이무수물화합물과의 반응의 반응온도는 -20℃ ~150℃, 바람직하게는 -5℃~100℃의 임의의 온도를 선택할 수 있다. 반응온도는 5℃~40℃, 반응시간 1~48시간에서 고분자량의 폴리아미드산을 얻을 수 있다. 저분자량으로 보존안정성이 높은 폴리아미드산을 얻기 위해서는 40℃~80℃에서 반응시간 10시간 이상이 보다 좋다.
- [0070] 디아민화합물과 테트라카르본산이무수물화합물의 반응은 용제 중에서 행해질 수가 있다. 이 경우에 사용될 수 있는 용제로서는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 디메틸술폰, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸술폰, 헥사메틸술폰, m-크레졸, γ-부티로락톤, 초산에틸, 초산부틸, 젓산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 2-에톡시프로피온산에틸, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 및 2-헥타논 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도, 혼합하여 사용하여도 좋다. 나아가, 폴리아미드산을 용해하지 않은 용제이더라도, 중합반응에 의해 생성된 폴리아미드산이 석출되지 않는 범위에서, 상기 용제에 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0071] 이와 같이 하여 얻어진 폴리아미드산을 포함하는 용액은, 하층 반사방지막 형성조성물의 조제에 그대로 사용할 수 있다. 또한, 폴리아미드산을 메탄올, 에탄올 등의 빈(貧) 용제에 투입하여 침전시켜, 단리하여 사용할 수도 있다.
- [0072] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 포함되는 폴리아미드로서는 상기 식 (4) 및 식 (5)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산을 들 수 있다. 상기 식 (4) 및 상기 식 (5)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산은, 예를 들어, (a)테트라카르본산이무수물화합물과 3,5-디아미노안식향산 및 비스(4-아미노페닐)술폰을 반응시키는 것에 의해 얻어질 수 있다.
- [0073] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 포함되는 폴리아미드산으로서, 또한, 상기 식 (6) 및 상기 식 (7)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산을 들 수 있다. 상기 식 (6) 및 상기 식 (7)로 표시되는 구조를 갖는 폴리아미드산은, 예를 들어, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산이무수물과, (b)적어도 하나의 카르복실기를 갖는 디아민화합물 및 (c)디아민화합물을 반응시키는 것에 의해 얻어질 수 있다.
- [0074] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 함유되는 폴리아미드산으로서, 그 말단부분을 제외하고, 기본적으로 상기 식 (1)로 표시되는 구조와 상기 식 (2)로 표시되는 구조로 이루어지는 폴리아미드산, 또는 상기 식 (4)로 표시되는 구조와 상기 식 (5)로 표시되는 구조로 이루어지는 폴리아미드산, 또는 상기 식 (6)으로 표시되는 구조와 상기 식 (7)로 표시되는 구조로 이루어지는 폴리아미드산을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 포함되는 폴리아미드산으로서, 예를 들어, 하기의 폴리아미드산, 식 (35)~(43)를 들 수 있다(식 중, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, p<sub>3</sub> 및 p<sub>4</sub>는 폴리아미드산에 대한 각 구조의 비율을 표시한다.). 여기서, 식 (35)~(42)는 1종의 테트라카르본산이무수물화합물과 2종의 디아민 화합물로부터 제조되는 폴리아미드산이고, 식 (43)은 2종의 테트라카르본산이무수물화합물과 2종의 디아민화합물로부터 제조되는 폴리아미드산이다.

[0076]

[화학식 8]



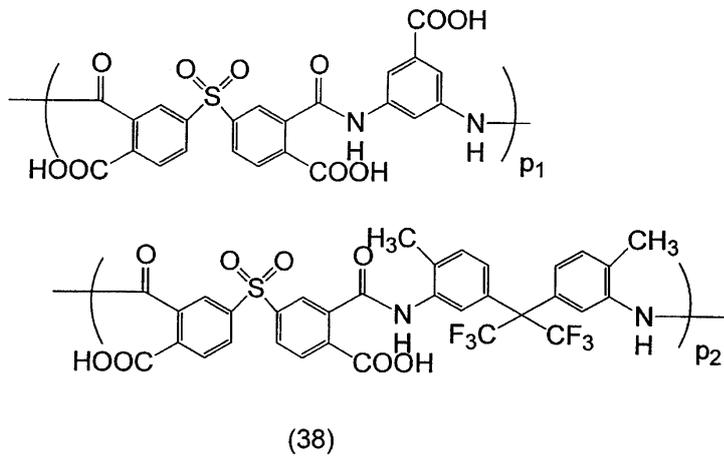
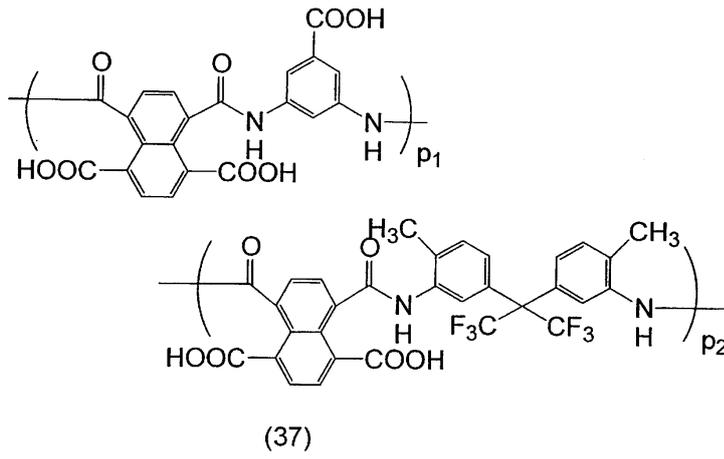
(35)



(36)

[0077]

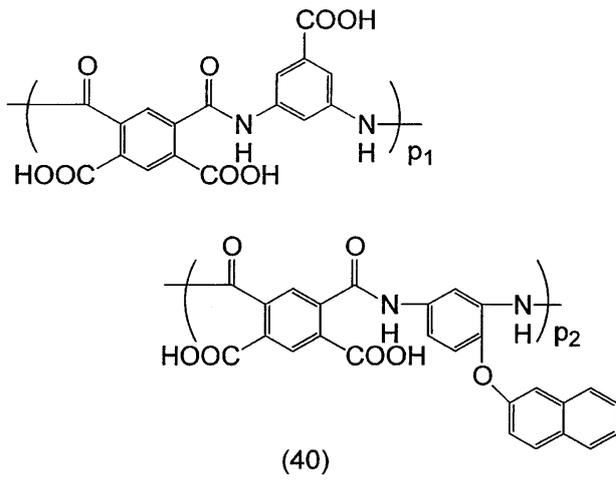
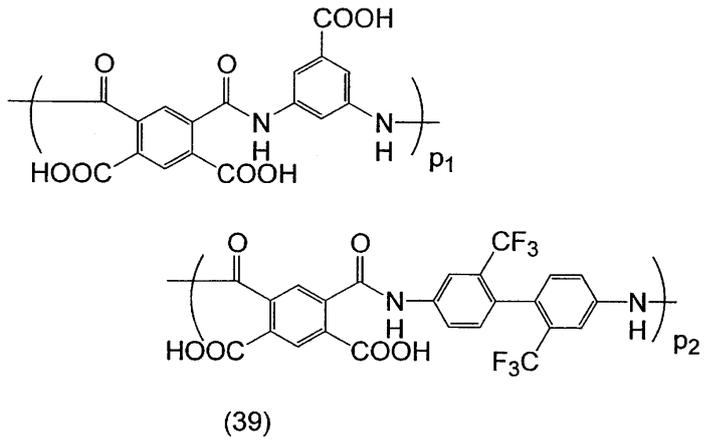
[0078] [화학식 9]



[0079]

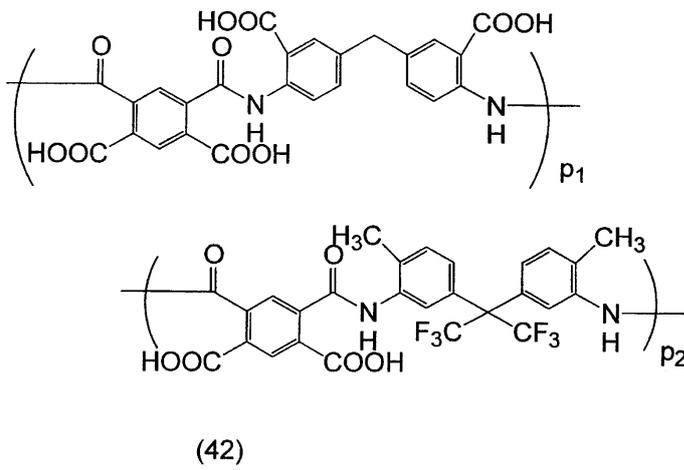
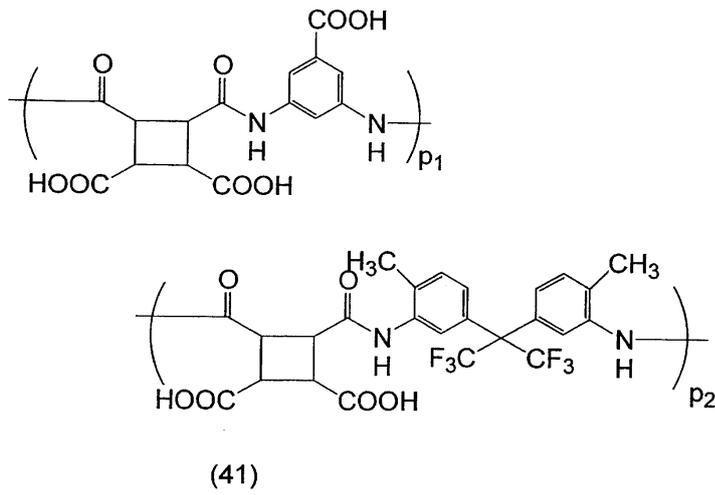
[0080]

[화학식 10]



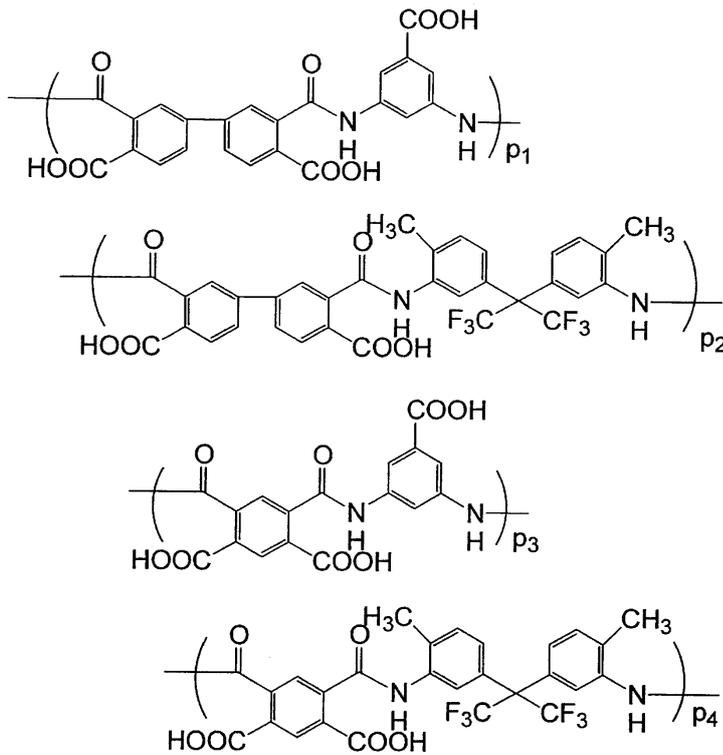
[0081]

[0082] [화학식 11]



[0083]

[0084] [화학식 12]



(43)

[0085]

[0086]

<가교성 화합물>

[0087]

본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물을 포함한다.

[0088]

이와 같은 가교성 화합물로서는, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이라면 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 2 내지 4개의 에폭시기를 갖는 화합물이다.

[0089]

2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물의 구체예로서는, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아눌레이트, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,2-에폭시-4-(에폭시에틸)시클로hex산, 글리세롤트리글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 2,6-디글리시딜페닐글리시딜에테르, 1,1,3-트리스[p-(2,3-에폭시프로포кси)페닐]프로판, 1,2-시클로hex산디카르보산디글리시딜에스테르, 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린), 3,4-에폭시시클로hex실 메틸-3,4-에폭시시클로hex산카르복실레이트, 트리메틸올에탄트리글리시딜에테르, 및 비스페놀-A-디글리시딜에테르, 및 펜타에리톨폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0090]

또한, 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 화합물로서는 에폭시기를 갖는 폴리머를 사용할 수 있다. 이와 같은 폴리머로서는 에폭시기를 갖는 폴리머라면, 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있다. 에폭시기를 갖는 폴리머는 예를 들어, 에폭시기를 갖는 부가중합성 모노머를 사용한 부가중합에 의해 제조할 수 있다. 또한, 수산기를 갖는 고분자화합물과 에피클로히드린, 글리시딜트실레이트 등의 에폭시기를 갖는 화합물과의 반응에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 폴리글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트와 에틸메타크릴레이트의 공중합체, 및 글리시딜메타크릴레이트와 스티렌과 2-히드록시에틸메타크릴레이트의 공중합체 등의 부가중합폴리머나, 에폭시노볼락 등의 축중합폴리머를 들 수 있다. 이와 같은 폴리머의 중량평균분자량으로서는, 예를 들어, 500~200000이고, 또는 1000~50000이다.

[0091]

2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물로서는, 또한, 아미노기를 갖는 에폭시수지인 YH-434, YH434L(토토카제이(東都化成)(주) 제), 시클로hex센옥사이드 구조를 갖는 에폭시수지인 에폴리드 GT-401, 동 GT-403, 동 GT-301, 동 GT-302, 셀록사이드 2021, 셀록사이드 3000(다이셀 화학공업(주) 제), 비스페놀 A형 에폭시수지인 에피코트 1001, 동 1002, 동 1003, 동 1004, 동 1007, 동 1009, 동 1010, 동 828(이상, 재팬에폭시레진(주) 제) 등, 비스페놀 F형 에폭시 수지인 에피코트 807(재팬에폭시레진(주) 제) 등, 페놀 노볼락형 에폭시 수지인 에피코트

152, 동 154(이상, 재팬에폭시레진(주) 제), EPPN 201, 동 202,(이상, 니폰카야쿠(日本化薬)(주) 제) 등, 크레졸 노볼락형 수지인 EOCN-102, EOCN-103S, EOCN-104S, EOCN-1020, EOCN-1025, EOCN-1027(이상, 니폰카야쿠(주) 제), 에피코트 180S75(재팬에폭시레진(주) 제) 등, 지환식 에폭시수지인 테나콜 EX-252(나가세켄텍스(주) 제), CY175, CY177, CY179(이상, CIBA-GEIGY A.G제), 아랄다이트 CY-182, 동 CY-192, 동 CY-184(이상, CIBA-GEIGY A.G 제), 에피클론 200, 동 400(이상, 다이니폰(大日本)잉키화학공업(주) 제), 에피코트 871, 동 872(이상, 재팬에폭시레진(주) 제), ED-5661, ED-5662(이상, 셀라니즈코팅(주) 제) 등, 지방족 폴리글리시딜에테르인 테나콜 EX-611, 동 EX-612, 동 EX-614, 동 EX-622, 동 EX-411, 동 EX-512, 동 EX-522, 동 EX-421, 동 EX-313, 동 EX-314, 동 EX-321(나가세켄텍스(주) 제) 등의 시판되고 있는 화합물을 들 수 있다.

[0092] 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물로서, 폴리머가 아닌 화합물을 사용하는 경우, 예를 들어, 2 내지 10개, 또는 2 내지 4개, 또는 2 내지 3개 또는 3 내지 5개의 에폭시기를 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다.

[0093] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 있어서, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물의 함유량은 폴리아미드산 100질량부에 대하여, 예를 들어, 5-70질량부이고, 또는 10-60질량부이고, 바람직하게는 15-45질량부이고, 또는 20-40질량부이다. 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물의 함유량이 상기 값보다 작은 경우에는 하층반사방지막의 경화도가 부족하고, 포토레지스트 용제에 용해하고, 인터믹싱을 일으키는 경우가 있다. 2개 이상의 에폭시기를 갖는 가교성 화합물의 함유량이 상기 값보다 큰 경우에는, 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액에 대한 충분한 용해성이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0094] <방향족 술폰산 에스테르화합물>

[0095] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은 방향족 술폰산 에스테르화합물을 포함한다.

[0096] 방향족 술폰산에스테르화합물이라면, 특별히 한정하지는 않는다. 예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 플루오렌환 및 나프타센환 등의 방향족 탄화수소환을 갖는 술폰산알킬에스테르화합물 및 술폰산아릴에스테르화합물을 들 수 있다. 또, 피리딘환, 퓨란환, 퀴놀린환, 티오펜환, 피리미딘환, 퀴놀살린환 및 티아디아졸환 등의 방향족 헤테로환을 갖는 술폰산알킬에스테르화합물 및 술폰산아릴에스테르화합물을 들 수 있다.

[0097] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 포함되는 방향족 술폰산에스테르화합물은 주지의 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들어, 염기 존재 하, 방향족 술폰닐클로리드화합물과 알코올화합물 또는 페놀화합물과의 반응에 의해 방향족 술폰산에스테르화합물을 얻을 수 있다.

[0098] 여기서 방향족 술폰닐클로리드화합물로서는 특별히 제한하지는 않으나, 예를 들어, 벤젠술폰닐클로리드, 4-톨루엔술폰닐클로리드, 2-니트로벤젠술폰닐클로리드, 2,5-디클로로벤젠술폰닐클로리드, 1,3-벤젠디술폰닐클로리드, 4-(2-프탈이미드)페닐술폰닐클로리드, 2,4,6-트리메틸벤젠술폰닐클로리드, 1,3,5-벤젠트리술폰닐클로리드, 2,3,5,6-테트라메틸벤젠술폰닐클로리드, 4-(트리플루오로메틸)벤젠술폰닐클로리드, 펜타메틸벤젠술폰닐클로리드, 4-노르말프로필벤젠술폰닐클로리드, 4-에틸벤젠술폰닐클로리드, 4-노르말부틸벤젠술폰닐클로리드, 4-비페닐술폰닐클로리드, 4-tert-부틸벤젠술폰닐클로리드, 4-스티렌술폰닐클로리드, 4,4'-메틸렌비스(벤젠술폰닐클로리드), 4,4'-비페닐디술폰닐클로리드, 및 4,4'-비스(클로로술폰닐)디페닐에테르 등의 벤젠술폰닐클로리드화합물, 나프탈렌-1-술폰닐클로리드, 나프탈렌-2-술폰닐클로리드, 2,6-나프탈렌디술폰닐클로리드, 및 1,5-나프탈렌디술폰닐클로리드 등의 나프탈렌술폰닐클로리드화합물을 들 수 있다. 또한, 2-안트라센술폰닐클로리드 및 9-안트라센술폰닐클로리드 등의 안트라센술폰닐클로리드화합물 및 플루오렌-2,7-디술폰닐클로리드 등의 플루오렌술폰닐클로리드화합물을 들 수 있다. 또, 티오펜-2-술폰닐클로리드, 8-퀴놀린술폰닐클로리드, 5-퀴놀린술폰닐클로리드, 2-디벤조퓨란술폰닐클로리드, 벤조-2,1,3-트리아졸-4-술폰닐클로리드, 벤조퓨란-4-술폰닐클로리드 및 5-이소퀴놀린술폰닐클로리드 등의 방향족 헤테로환을 갖는 술폰닐클로리드 화합물을 들 수 있다.

[0099] 또, 알코올화합물 및 페놀화합물로서는, 특별히 제한하지는 않고, 방향족 술폰닐클로리드화합물과 반응하여 방향족 술폰산에스테르를 줄 수 있는 화합물을 사용할 수 있다.

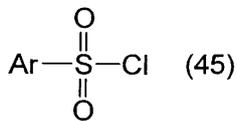
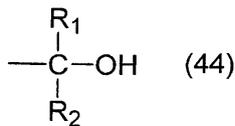
[0100] 알코올화합물로서는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 노르말펜타놀, 시클로헥사놀, 시클로옥타놀, 데칼린-2-올, 2-에틸-1-헥산올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 1H,1H-퍼플루오로-1-옥탄올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 및 2-트리메탄올 등의 지방족 알코올화합물을 들 수 있다. 또, 벤질알코올, 9-히드록시메틸안트라센, 페닐에틸알코올, 1,2-벤젠디메탄올, 2-히드록시메틸티오펜 및 2-나프탈렌메탄올 등의 방향족 탄화수소환 또는 방향족 헤테로환을 갖는 알코올화합물을 들 수 있다.

[0101] 페놀화합물로서는, 예를 들어, 페놀, 크레졸, 2-나프놀, 및 히드록시안트라센 등을 들 수 있다.

[0102] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 있어서의 방향족 술포산에스테르화합물로서는, 상기 식 (3)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 상기 식 (3) 중, Ar은, 탄소 원자 수 1-6의 알킬기, 탄소 원자 수 1-6의 알콕시기, 수산기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 할로젠기, 카르복실기 및 탄소 원자 수 1-6의 알콕시카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기로 치환되어도 좋은 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 표시한다. R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각, 수소 원자 또는 탄소 원자 수 1-6의 알킬기를 표시한다. 또, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 결합하여 탄소 원자 수 3~8의 환을 형성하고 있어도 좋다. 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, 노르말헥실기, 및 시클로펜틸기 등이다. 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기, 노르말헥실옥시기, 및 시클로펜틸옥시기 등이다. 알콕시카르보닐기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 이소프로필옥시카르보닐기, 및 시클로펜틸옥시카르보닐기 등이다. R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>로 형성되는 탄소 원자 수 3-8의 환으로서는 시클로프로필환, 시클로부틸환, 및 시클로헥실환 등이다. 할로젠기로서는 플루오로기, 클로로기, 브로모기 및 요오드기이다.

[0103] 상기 식 (3)으로 표시되는 구조를 갖는 화합물은 예를 들어, 식 (44)로 표시되는 구조를 갖는 화합물과 식 (45)로 표시되는 화합물:

[0104] [화학식 13]



[0105]

[0106] 과의 반응에 의해 얻을 수 있다. 식 (44)로 표시되는 구조를 갖는 화합물로는, 알코올화합물이고, 여러 가지 알코올 화합물이 사용될 수 있다.

[0107] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 있어서의 방향족 술포산에스테르화합물로서는, 상기 식 (3)으로 표시되는 구조를 2 내지 4개, 또는 2 내지 3개, 갖는 화합물을 사용할 수 있다. 이와 같은 화합물은, 예를 들어, 상기 식 (44)의 구조를 2 내지 4개 갖는 알코올화합물과 상기 식 (45)의 화합물과의 반응에 의해 얻을 수 있다.

[0108] 상기 식 (44)의 구조를 2 내지 4개 갖는 알코올 화합물로서는, 예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,2,3-프로판트리올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 펜타에리스리톨, 1,3-벤젠디메탄올, 1,4-벤젠디메탄올, 1,2-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,3-시클로펜탄디올, 1,2-디시클로헥실-1,2-에탄디올, 1,2-디페닐-1,2-에탄디올, 3,4-퓨란디올, 1,4-디옥산-2,3-디페닐-1,2-에탄디올, 및 1,4-디옥산-2,5-디올, 및 트리메틸올프로판 등을 들 수 있다.

[0109] 상기 식 (45)의 화합물로서는, 상기 벤젠술포닐클로리드화합물, 상기 나프탈렌술포닐클로리드화합물 및 상기 안트라센술포닐클로리드화합물을 들 수 있다.

[0110] 상기 식 (3)으로 표시되는 구조를 갖는 2 내지 4개 갖는 화합물을 상기 식 (44)로 표시되는 구조를 갖는 화합물과 상기 식 (45)로 표시되는 화합물과의 반응에 의해 합성하는 경우, 상기 식 (45)의 화합물은 1종만을 사용할 수 있고, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0111] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물로부터 하층반사방지막이 형성되는 경우, 후술하는 바와 같이, 소성공정이 행해진다. 이 때문에, 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 사용되는 방향족 술포산에스테르화합물은, 열에 의해 용이하게 분해하는 화합물이 아닌 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 사용되는 방향족 술포산에스테르화합물로서는, 그 열분해의 개시온도가 100℃ 이상, 또는 150℃ 이상, 또는 200℃ 이상, 또는 220℃ 이상, 또는 245℃ 이상인 방향족 술포산에스테르화합물이 바람직하게 사용된다. 여기서 열분해의 개시온도란, TG측정(열 중량 측정)에 의해 얻어지는 중량감소 개시온도이다.

[0112] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 사용되는 방향족 술포산에스테르화합물의 구체예로서는, 예를 들어, 1,3-비스(p-트실옥시)프로판, 1,2-비스(p-트실옥시)에탄, 1,4-디-o-트실-2,3--o-이소프로필리덴트레이톨, 트리

에틸렌글리콜디트리실레이트, 2,3-디히드록시부탄-1,4-디일비스(p-톨루엔술포나이트), 테트라(p-톨루엔술포닐옥시메틸)메탄, 1,2-프로판디올디-p-트리실레이트, 1,2,4-트리트리실부탄트리올, 2,3-부탄디올디-p-트리실레이트, 디에틸렌글리콜디-p-트리실레이트, N,N-비스(2-트리실옥시)에틸톨루엔-4-술포나미드, 및 1,3-아다만탄디메탄올디-p-트리실레이트, 1-벤질옥시-3-(p-트리실옥시)-2-프로판올 등을 들 수 있다.

[0113] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 있어서, 방향족 술포산에스테르화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 여기서, 그 함유량으로서는, 폴리아미드산 100질량부에 대하여, 예를 들어, 0.1-100질량부이고, 또는 1-50질량부이고, 또는 2-30질량부이고, 또는 3-20질량부이고, 또는 5-15질량부이다. 방향족 술포산에스테르화합물의 함유량이 상기 값보다 큰 경우에는, 포토레지스트의 패턴이 크고, 언더 컷트 형상으로 되는 경우가 있고, 또, 하층반사방지막의 알칼리성 현상액에 대한 용해속도가 저하하고, 하층반사방지막의 제거에 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0114] <광산발생제>

[0115] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은 광산발생제를 포함한다.

[0116] 광산발생제로서는, 상층의 포토레지스트가 KrF 엑시머레이저(파장 248nm) 및 ArF 엑시머레이저(파장 193nm) 등에 의해 노광된 경우에, 그 광의 작용에 의해 산을 발생하는 화합물이라면, 어느 것이라도 사용할 수 있다.

[0117] 이와 같은 광산발생제로서는, 예를 들어, 오니움염화합물, 술포이미드화합물, 및 디술포닐디아조메탄화합물 등을 들 수 있다.

[0118] 온이움염화합물로서는, 예를 들어, 디페닐요오드늄헥사플루오로포스페이트, 디페닐요오드늄트리플루오로메탄술포네이트, 디페닐요오드늄노나플루오로-노르말부탄술포네이트, 디페닐요오드늄퍼플루오로-노르말옥탄술포네이트, 디페닐요오드늄캄페술포네이트, 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄캄페술포네이트 및 비스(4-tert-부틸페닐)요오드늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 요오드늄염화합물 및 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로-노르말부탄술포네이트, 트리페닐술포늄캄페술포네이트 및 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 술포늄염화합물을 들 수 있다.

[0119] 술포이미드 화합물로서는, 예를 들어, N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)숙신이미드, N-(노나플루오로-노르말부탄술포닐옥시)숙신이미드, N-캄페술포닐옥시)숙신이미드 및 N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)나프탈이미드 등을 들 수 있다.

[0120] 디술포닐디아조메탄화합물로서는, 예를 들어, 비스(트리플루오로메틸술포닐)디아조메탄, 비스(시클로헥실술포닐)디아조메탄, 비스(페닐술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄, 비스(2,4-디메틸벤젠술포닐)디아조메탄, 및 메틸술포닐-p-톨루엔술포닐디아조메탄을 들 수 있다.

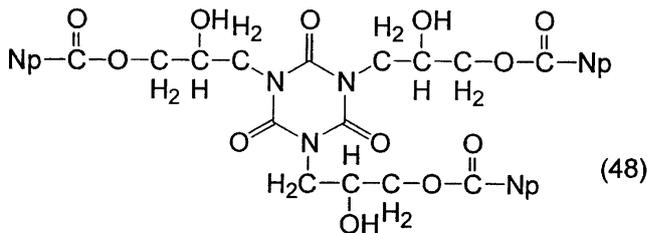
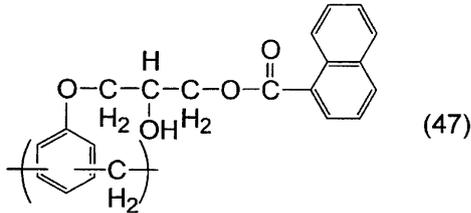
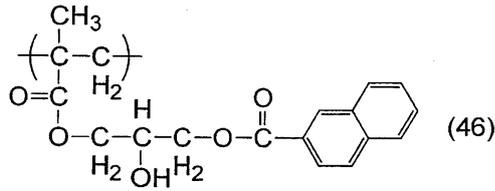
[0121] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 있어서, 이들 광산발생제는 일종만을 사용할 수 있으며, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 그리고, 광산발생제의 함유량으로서는, 폴리아미드산 100질량부에 대하여, 예를 들어, 0.01-20질량부이고, 또는 0.05-10질량부이고, 또는, 예를 들어, 0.1-5질량부이고, 또는 0.5-3질량부이다. 광산발생제를 첨가하는 것에 의해, 하층반사방지막의 산성도를 조절할 수 있고, 이에 의해, 포토레지스트의 형상을 제어할 수 있게 된다. 즉, 광산발생제를 첨가하는 것에 의해, 직사각형 형상의 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있게 된다.

[0122] <용제>

[0123] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물에 사용되는 용제로서는, 고형분을 용해할 수 있는 것이라면, 사용할 수 있다. 이와 같은 용제로서는, 이와 같은 용제로서는, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 크실렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시초산에틸, 히드록시초산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루빈산메틸, 피루빈산에틸, 초산에틸, 초산부틸, 젯산에틸, 젯산부틸, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 및 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있다. 이들 용제는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 나아가, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 고비점용제를 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0124] 조제된 하층반사방지막 수지조성물 용액은 공경이 0.2 $\mu$ m 내지 0.05 $\mu$ m 정도의 필터를 사용하여 여과한 후, 사용할 수 있다. 이와 같이 조제된 하층반사방지막 수지조성물은, 실온에서 장기간의 저장안정성에도 우수하다.
- [0125] <흡광성 화합물>
- [0126] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은 흡광성 화합물을 포함할 수 있다.
- [0127] 흡광성 화합물로서는, 포토레지스트의 노광에 사용되는 광의 파장에 흡수를 갖는 화합물이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 안트라센환, 나프탈렌환, 벤젠환, 퀴놀린환, 및 트리아진환 등의 방향환 구조를 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다.
- [0128] 파장 248nm의 광에 대하여 큰 흡수를 갖는다는 점에서, 흡광성 화합물로서 나프탈렌카르본산에스테르화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 2-히드록시-3-나프탈렌카르본산메틸에스테르, 6-히드록시-2-나프탈렌카르본산벤질에스테르, 3-히드록시-7-메톡시-2-나프탈렌카르본산프로필에스테르, 및 3,7-디히드록시-2-나프탈렌카르본산에틸에스테르 등을 들 수 있다.
- [0129] 또, 상기 이외의 나프탈렌카르본산에스테르화합물로서는, 1-나프토엔산, 2-나프토엔산, 1-히드록시-2-나프토엔산, 3-히드록시-2-나프토엔산, 3,7-히드록시-2-나프토엔산, 1,2-나프탈렌디카르본산, 1,3-나프탈렌디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 1,5-나프탈렌디카르본산, 1,6-나프탈렌디카르본산, 1,7-나프탈렌디카르본산, 1,8-나프탈렌디카르본산, 2,3-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 6-히드록시-1-나프토엔산, 1-히드록시-2-나프토엔산, 3-히드록시-2-나프토엔산, 6-히드록시-2-나프토엔산, 1-브로모-2-히드록시-3-나프토엔산, 1-브로모-4-히드록시-3-나프토엔산, 1,6-디브로모-2-히드록시-3-나프토엔산, 3-히드록시-7-메톡시-2-나프토엔산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산, 3,5-디히드록시-2-나프토엔산, 1,4-디히드록시-2-나프토엔산, 2-에톡시-1-나프토엔산 및 6-아세톡시-2-나프토엔산 등의 나프탈렌카르본산화합물을, 메탄올, 에탄올, 노르말펜탄올, 9-히드록시메틸안트라센, 시클로헥사놀 및 벤질알코올 등의 알코올화합물에 의해 에스테르화 하는 것에 의해 얻어지는 나프탈렌카르본산에스테르화합물을 들 수 있다.
- [0130] 또, 상기 나프탈렌카르본산화합물과 에폭시화합물과의 반응에 의해 얻어지는 나프탈렌카르본산에스테르화합물을 들 수 있다. 이 반응에서는 나프탈렌카르본산화합물의 카르복실기와 에폭시환과의 사이에서 반응이 일어나고, 나프탈렌카르본산에스테르화합물이 얻어진다.
- [0131] 에폭시화합물로서는, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아눌레이트, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,2-에폭시-4-(에폭시에틸)시클로헥산, 글리세롤트리글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 2,6-디글리시딜페닐글리시딜에테르, 1,1,3-트리스[p-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]프로판, 1,2-시클로헥산디카르본산디글리시딜에스테르, 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 트리메틸올에탄트리글리시딜에테르, 비스페놀-A-디글리시딜에테르, 및 펜타에스리톨폴리글리시딜에테르 등의 화합물을 들 수 있다. 또한, 에폭시화합물로서는, 글리시딜메타크릴레이트 등의 에폭시기를 갖는 구조를 포함하는 폴리머를 들 수 있다.
- [0132] 상기 나프탈렌카르본산 화합물과, 상기 에폭시화합물과의 반응은, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 젯산에틸, 젯산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및 N-메틸피롤리돈 등의 유기용제 중에서 행해질 수 있다. 이 반응에 있어서는, 벤질트리에틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 및 테트라에틸암모늄브로마이드 등의 4급 암모늄염을 촉매로서 사용하는 것도 가능하다. 반응온도, 반응시간은 사용하는 화합물, 농도 등에 의존하는 것이지만, 반응시간 0.1-100시간, 반응온도 20 $^{\circ}$ C-200 $^{\circ}$ C의 범위에서 적절하게 선택된다. 촉매를 사용하는 경우, 사용하는 화합물의 전 질량에 대하여 0.001-30질량%의 범위에서 사용할 수 있다.
- [0133] 상기 나프탈렌카르본산화합물과 상기 에폭시화합물과의 반응에 의해 얻어지는 흡광성 화합물로서는, 예를 들어, 식 (46) 및 식 (47)로 표현되는 단위구조를 갖는 폴리머나, 식 (48)로 표현되는 화합물 등을 들 수 있다. 식 (48) 중, Np는 탄소 원자 수 1-5의 알킬기, 탄소 원자 수 1-5의 알콕시기, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 니트로기, 시아노기, 수산기, 카르복실기, 페녹시기, 아세틸기, 또는 탄소 원자 수 1-5의 알콕시카르보닐기로 치환되어 있어도 좋은 나프탈렌환기를 표시한다. 식 (48)로 표현되는 화합물은, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아눌레이트와 나프탈렌카르본산화합물과의 반응에 의해서 얻어질 수 있다.

[0134] [화학식 14]



[0135]

[0136]

또, 흡광성 화합물로서는 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아눌레이트와 1-히드록시-2-나프토엔산, 3-히드록시-2-나프토엔산, 3,7-디히드록시-2-나프토엔산, 1,2-나프탈렌디카르본산, 1,4-나프탈렌디카르본산, 1,5-나프탈렌디카르본산, 2,3-나프탈렌디카르본산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 6-히드록시-1-나프토엔산, 3-히드록시-2-나프토엔산, 1-브로모-2-히드록시-3-나프토엔산, 1-브로모-4-히드록시-3-나프토엔산, 1,6-디브로모-2-히드록시-3-나프토엔산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르본산, 3,5-디히드록시-2-나프토엔산, 및 1,4-디히드록시-2-나프토엔산 등의 나프탈렌카르본산화합물을 반응시켜 얻어지는 나프탈렌카르본산에스테르화합물이 바람직하다.

[0137]

흡수성 화합물은 단독 또는 이종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 흡광성 화합물이 사용되는 경우, 그 함유량 으로서는 폴리아미드산 100질량부에 대하여, 예를 들면, 1-300질량부이고, 또는 3-200질량부이고, 또는, 예를 들면, 5-100질량부이고, 또는 10-50질량부이다. 흡수성 화합물의 함량이 상기 값보다 큰 경우에는, 하층반사방지막의 알칼리성 현상액에의 용해성이 저하하는 경우가 있다. 흡광성 화합물의 종류 및 함유량을 변화시킴에 의해, 하층반사방지막의 감쇄계수(k값)를 조정할 수 있다.

[0138]

<방향족 카르본산화합물>

[0139]

본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은 방향족 카르본산화합물을 포함할 수 있다. 방향족 카르본산화합물을 사용함에 있어서, 형성되는 하층반사방지막의 알칼리성 현상액에의 용해속도를 조정할 수 있다.

[0140]

방향족 카르본산 화합물로서는 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 피리딘환, 티오펜환, 퀴놀살린환, 퀴놀린환, 및 벤조티아졸환 등의 방향환을 갖는 방향족 카르본산화합물을 사용할 수 있다.

[0141]

방향족 카르본산화합물로서는, 예를 들어, 안식향산, 피로멜리트산, 프탈산, 트리멜릭산, 4-술포프탈산, 벤젠핵사카르본산, 2,3-나프탈렌디카르본산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르본산, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르본산, 2-나프토엔산, 티오펜-2-카르본산 및 9-안트라센카르본산 등을 들 수 있다.

[0142]

또, 알칼리성 현상액에서의 용해성이라는 관점에서, 페놀성 수산기를 갖는 방향족 카르본산화합물을 사용할 수 있다.

[0143]

페놀성 수산기를 갖는 방향족 카르본산 화합물로서는, 예를 들어, 히드록시안식향산, 4-히드록시프탈산, 3,4-디히드록시프탈산, 및 4,5-디히드록시프탈산 등의 페놀성 수산기를 갖는 안식향산 화합물 및 2-히드록시-3-나프토엔산, 2-히드록시-1-나프토엔산, 8-히드록시-1-나프토엔산 및 3,7-디히드록시-2-나프토엔산 등의 페놀성 수산기

를 갖는 나프탈렌카르본산화합물 등을 들 수 있다.

- [0144] 방향족 카르본산화합물은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 방향족 카르본산화합물이 사용되는 경우, 그 함유량으로서는 폴리아미드산 100질량부에 대하여, 예를 들어, 1-100질량부이고, 또는 3-50질량부이고, 또는, 예를 들어, 5-30질량부이고, 또는 10-20질량부이다. 방향족 카르본산화합물의 함유량이 상기 값보다 큰 경우에는, 하층반사방지막의 알칼리성 현상액에의 용해성이 높아져 버리고, 패턴 형상의 불량 등의 문제를 일으키는 것이다.
- [0145] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물은, 기타 필요에 따라 계면활성제, 레올로지 조정제 및 접착보조제 등을 포함할 수 있다.
- [0146] 계면활성제로서는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌?폴리옥시프로필렌 블록코폴리머류, 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄트리올레이트, 소르비탄트리스테아레이트 등의 소르비탄지방산에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르류 등의 논이온계 계면활성제, 에프토프 EF301, EF303, EF352((주)덴코제), 메가팍 F171, F173(다이니폰잉키화학공업(주)제), 플로라드 FC430, FC431(쓰미토모(住友) 쓰리엠(주) 제), 아사히가드 AG710, 사프론S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히가라스(旭硝子)(주) 제) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산폴리머 KP341(신에쓰(信越)화학공업(주) 제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물의 전 성분 중, 통상 0.2질량% 이하, 바람직하게는 0.1질량% 이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합하여 첨가할 수도 있다.
- [0147] 이하, 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물의 사용에 대하여 설명한다.
- [0148] 반도체 기관(예를 들어, 실리콘/이산화실리콘 피복기관, 실리콘나이트라이드기관, 실리콘웨이퍼기관, 글라스기관 및 ITO 기관 등)의 위에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법으로 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물이 도포되고, 그 후, 소성하는 것에 의해 하층반사방지막이 형성된다. 소성하는 조건으로서는, 소성온도 80℃~300℃, 소성시간 0.3~60분간의 중에서 적절하게 선택된다. 바람직하게는 150℃~250℃, 0.5~2분간이다.
- [0149] 형성되는 하층반사방지막과 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액에 대한 용해속도로서는, 매초 0.1nm~50nm이고, 바람직하게는, 0.2nm~40nm이고, 보다 바람직하게는 0.3nm~20nm이다. 용해속도가 이보다 작은 경우에는, 하층반사방지막의 제거에 필요한 시간이 길어지게 되고, 생산성의 저하를 야기시키게 된다. 용해속도가 이보다 큰 경우에는, 포토레지스트 미노광부 하층의 하층반사방지막도 용해하고, 그 결과, 포토레지스트 패턴이 형성되지 않는 경우가 있다.
- [0150] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물로부터 형성되는 하층반사방지막은, 형성시의 소성조건을 변화시키는 것에 의해, 하층반사방지막의 알칼리성 현상액에 대한 용해속도를 컨트롤할 수 있다. 일정한 소성시간의 경우, 소성온도를 높일수록 알칼리성 현상액에 대한 용해속도가 작은 하층반사방지막을 형성할 수 있다.
- [0151] 다음으로 하층반사방지막 상에, 포토레지스트 층이 형성된다. 포토레지스트 층의 형성은, 일반적인 방법, 즉, 포토레지스트 용액의 하층반사방지막 상에의 도포 및 소성에 의해 행해질 수 있다.
- [0152] 본 발명의 하층반사방지막의 상에 도포, 형성되는 포토레지스트로서는 노광에 사용되는 광에 감광하는 것이라면 특별히 한정은 없고, 네가형 및 포지형 포토레지스트 중 어느 것이라도 사용할 수 있다. 이와 같은 포토레지스트로서는 노블락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르로 이루어지는 포지형 포토레지스트, 산에 의해 분해하여 알칼리 용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해하여 포토레지스트의 알칼리 용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 알칼리 가용성 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해하여 알칼리 용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해하여 포토레지스트의 알칼리 용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학증폭형 포토레지스트 등이 있다. 또한, 예를 들어, 시프레사 제 상품명 APEX-E, 스미토모화학공업(주) 제 상품명 PAR 710, 신에쓰화학공업(주) 제 상품명 SEPR 430 등을 들 수 있다.
- [0153] 다음으로, 소정의 마스크를 통하여 노광이 행해진다. 노광에는 KrF 엑시머레이저(파장 248nm) 및 ArF 엑시머레이저(파장 193nm) 및 F2 엑시머레이저(파장 157nm) 등을 사용할 수 있다. 노광 후, 필요에 따라 노광 후 가열

(post exposure bake)을 행할 수 있다.

[0154] 다음으로, 알칼리성 현상액에 의해 현상이 행해진다. 이에 의해, 예를 들어 포지형 포토레지스트가 사용되는 경우는, 노광된 부분의 포토레지스트 및 그 하층부분의 하층반사방지막이 현상에 의해 제거되고, 포토레지스트 패턴이 형성된다.

[0155] 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액으로서는, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속수산화물 수용액, 수산화테트라메틸암모늄, 수산화테트라에틸암모늄, 콜린 등의 수산화 4급 암모늄 수용액, 및 에탄올아민, 프로필아민, 에틸렌디아민 등의 아민 수용액 등의 알칼리성 수용액을 예로서 들 수 있다. 나아가, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수 있다. 현상의 조건으로서는 온도 5°C~50°C, 시간 10~300초로부터 적절하게 선택된다.

[0156] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물로부터 형성되는 하층반사방지막은 알칼리성 현상액으로서 범용되는 2.38 질량%의 수산화테트라메틸암모늄수용액을 사용하여 실온에서 용이하게 현상을 행할 수 있다.

[0157] 본 발명의 하층반사방지막은 반도체 기판과 포토레지스트와의 상호작용을 방지하기 위한 층, 포토레지스트에 사용되는 재료 또는 포토레지스트에의 노광시에 생성하는 물질의 기판에의 악작용을 방지하기 위한 층, 가열 소성시에 기판에서 생성하는 물질의 상층 포토레지스트에의 확산을 방지하기 위한 층, 및 반도체 기판 유도층에 의한 포토레지스트층의 포이즈닝 효과를 감소시키기 위한 배리어층으로서 사용할 수도 있다.

[0158] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 이들에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

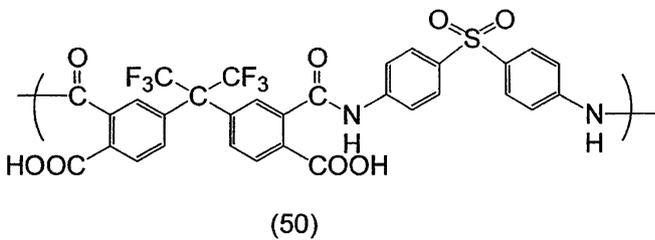
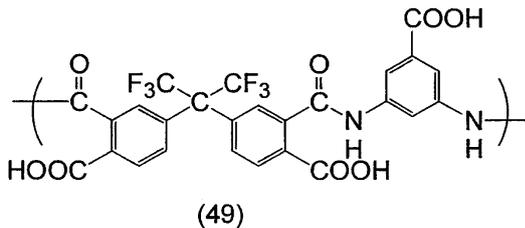
**실시예**

[0159] 실시예 1

[0160] (폴리아미드산의 합성)

[0161] 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산이무수물 17.8g, 3,5-디아미노안식향산 3.12g, 비스(4-아미노페닐)술폰 4.92g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 145.6g 중, 80°C에서 20시간 반응시키는 것에 의해 폴리아미드산을 포함하는 용액 [A]를 얻었다. 얻어진 폴리아미드산은 식 (49) 및 식 (50)으로 표현되는 구조를 갖는다.

[0162] [화학식 15]

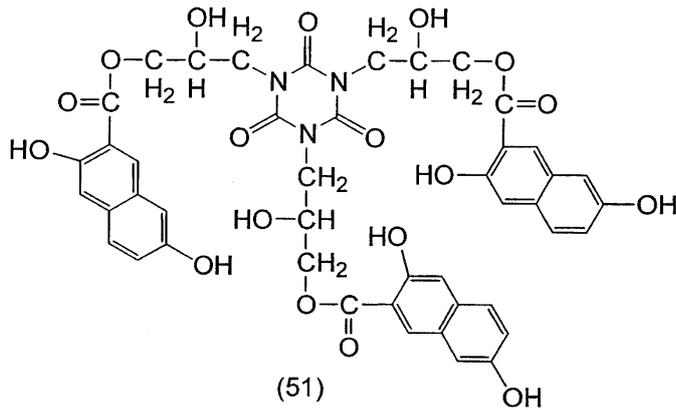


[0163]

[0164] (흡광성 화합물의 합성)

[0165] 3,7-디히드록시-2-나프토엔산 19.0g, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아눌레이트 10g 및 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.552g을 시클로헥사논 118g중, 130°C에서 24시간 반응시켜, 식 (51)로 표시되는 흡광성 화합물을 포함하는 용액 [a]를 얻었다.

[0166] [화학식 16]



[0167]

[0168] (하층반사방지막 형성조성물의 조제)

[0169] 폴리아미드산을 포함하는 용액 [A] 25.0g에 흡광성 화합물을 포함하는 용액 [a] 4.15g, 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 1.13g, 3,7-디히드록시나프토펜산 0.825g, 1,3-비스(p-트실옥시)프로판 0.206g, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트 0.124g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 82.8g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 127g 및 시클로헥산 10.0g을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여 하층반사방지막 형성조성물 용액 [1]을 조제하였다.

[0170] 또, 1,3-비스(p-트실옥시)프로판의 열 중량 측정을 행하였는바(사용장치; 세이코 인스트루먼츠(주) 제 SSC/5200, 측정조건; 측정범위 30℃-400℃, 승온속도 매분 10℃), 그 중량감소 개시온도는 250℃이었다.

[0171] (하층반사방지막의 평가)

[0172] 하층반사방지막 형성조성물의 용액 [1]을 실리콘 웨이퍼 기판상에 스피너를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상, 175℃에서 1분간 소성하여 막 두께 40nm의 하층반사방지막을 형성하였다. 얻어진 하층반사방지막은 프로필렌글리콜, 젯산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 불용이었다. 이 하층반사방지막을 엘립소메터로 측정된 결과, 파장 248nm에서의 굴절률(n값)은 1.80, 감쇄계수(k값)는 0.44이었다. 또한, 파장 193nm에서의 굴절률(n값)은 1.52, 감쇄계수(k값)는 0.44이었다.

[0173] 또한, 소성온도를 170℃ 및 180℃로 하여, 상기와 동일하게 하여 하층반사방지막을 형성하였다. 그리고, 이들의 하층반사방지막이 젯산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 불용임을 확인하였다.

[0174] 다음으로, 알칼리성 현상액(2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액: 도쿄오오카(東京應化)공업(주) 제, 상품명 NMD-3)에 대한 하층반사방지막의 용해 속도를 레지스트 현상 에너지라이저(리소테크재팬(주) 제)를 사용하여 측정하였다. 소성온도 175℃, 소성시간 1분간으로 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 1.74nm이었다. 또, 소성온도 170℃, 소성시간 1분간에서 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 2.35nm, 소성온도 180℃, 소성시간 1분간에서 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 1.48nm이었다.

[0175] 하층반사방지막 형성조성물 용액 [1]을 실리콘 웨이퍼 기판상에 스피너를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상, 175℃에서 1분간 소성하여 막 두께 40nm의 하층반사방지막을 형성하였다. 이 하층반사방지막 상에 ArF용 포지형 포토레지스트를 형성하고, 70nm의 라인/스페이스 패턴이 형성되도록 설정한 마스크를 통해, ArF 엑시머레이저(파장 193nm)로 노광하였다. 110℃로 60초간 노광 후 가열을 행한 후, 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(도쿄오오카 공업(주) 제, 상품명 NMD-3)을 사용하여 60초간 패들 현상을 행하였다. 포토레지스트와 함께 하층반사방지막도 노광된 부분은 용해하게 되고, 70nm의 라인/스페이스에서도 하층반사방지막의 잔사는 발견되지 않았다. 형성된 패턴은 포토레지스트 및 하층반사방지막과 같이 직사각형 형상이었다.

[0176] 비교예 1

[0177] (하층반사방지막 형성조성물의 조제)

[0178] 폴리아미드산을 포함하는 용액 [A] 25.0g에, 흡광성 화합물을 포함하는 용액 [a] 4.15g, 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 1.13g, 3,7-디히드록시나프토펜산 0.825g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 82.8g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 127g, 및 시클로헥산 10.0g을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 하층반사

방지막 형성조성물 용액 [2]를 조제하였다.

- [0179] (하층반사방지막의 평가)
- [0180] 이 하층반사방지막 형성조성물 용액 [2]를 실리콘 웨이퍼 기판상에 스피너를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상, 175℃에서 1분간 소성하여 막 두께 40nm의 하층반사방지막을 형성하였다. 얻어진 하층반사방지막은 프로필렌글리콜, 젯산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 불용이었다. 이 하층반사방지막을 엘립소메터로 측정된 결과, 파장 248nm에서의 굴절률(n값)은 1.82, 감쇄계수(k값)은 0.42, 파장 193nm에서의 굴절률(n값)은 1.51, 감쇄계수(k값)은 0.42이었다.
- [0181] 또한, 소성온도를 170℃ 및 180℃로 하여, 동일하게 하층반사방지막을 형성하였다. 그리고, 이들의 하층반사방지막이 젯산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 불용임을 확인하였다.
- [0182] 다음으로, 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(도쿄오오카(東京應化)공업(주) 제, 상품명 NMD-3)에 대한 하층반사방지막의 용해속도를 레지스트 현상 에너라이저(리소테크재팬(주) 제)를 사용하여 측정하였다. 소성온도 175℃, 소성시간 60초로 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 2.40nm이었다. 또, 소성온도 170℃, 소성시간 1분간에서 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 2.65nm, 소성온도 180℃, 소성시간 1분간에서 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 2.03nm이었다.
- [0183] 하층반사방지막 형성조성물 용액 [2]를 실리콘 웨이퍼 기판상에 스피너를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상, 175℃에서 1분간 소성하여 막 두께 40nm의 하층반사방지막을 형성하였다. 이 하층반사방지막 상에 ArF용 포지형 포토레지스트를 형성하고, 70nm의 라인/스페이스 패턴이 형성되도록 설정한 마스크를 통해, ArF 엑시머레이저(파장 193nm)로 노광하였다. 110℃로 60초간 노광 후 가열을 행한 후, 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(도쿄오오카 공업(주) 제, 상품명 NMD-3)을 사용하여 60초간 패들 현상을 행하였다. 포토레지스트는 핫팅 현상이었다. 또, 하층반사방지막은 완전히는 용해되지 않고, 잔사의 존재가 관찰되었다.
- [0184] 비교예 2
- [0185] (하층반사방지막 형성조성물의 조제)
- [0186] 폴리아미드산을 포함하는 용액 [A] 25.0g에, 흡광성 화합물을 포함하는 용액 [a] 4.15g, 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린) 1.13g, 3,7-디히드록시나프토에산 0.825g, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트 0.124g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 82.8g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 127g, 및 시클로헥산은 10.0g을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 하층반사방지막 형성조성물 용액 [3]을 조제하였다.
- [0187] (하층반사방지막의 평가)
- [0188] 이 하층반사방지막 형성조성물 용액 [3]을 실리콘 웨이퍼 기판상에 스피너를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상, 175℃에서 1분간 소성하여 막 두께 40nm의 하층반사방지막을 형성하였다. 얻어진 하층반사방지막은 프로필렌글리콜, 젯산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 불용이었다. 이 하층반사방지막을 엘립소메터로 측정된 결과, 파장 248nm에서의 굴절률(n값)은 1.80, 감쇄계수(k값)은 0.44, 파장 193nm에서의 굴절률(n값)은 1.50, 감쇄계수(k값)은 0.44이었다.
- [0189] 또한, 소성온도를 170℃ 및 180℃로 하여, 동일하게 하층반사방지막을 형성하였다. 그리고, 이들의 하층반사방지막이 젯산에틸 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에 불용임을 확인하였다.
- [0190] 다음으로, 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(도쿄오오카(東京應化)공업(주) 제, 상품명 NMD-3)에 대한 하층반사방지막의 용해속도를 레지스트 현상 에너라이저(리소테크재팬(주) 제)를 사용하여 측정하였다. 소성온도 175℃, 소성시간 1분간으로 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 2.00nm이었다. 또, 소성온도 170℃, 소성시간 1분간에서 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 2.35nm, 소성온도 180℃, 소성시간 1분간에서 형성한 하층반사방지막의 용해속도는 매초 1.82nm이었다.
- [0191] 하층반사방지막 형성조성물 용액 [3]을 실리콘 웨이퍼 기판상에 스피너를 사용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상, 175℃에서 1분간 소성하여 막 두께 40nm의 하층반사방지막을 형성하였다. 이 하층반사방지막 상에 ArF용 포지형 포토레지스트를 형성하고, 70nm의 라인/스페이스 패턴이 형성되도록 설정한 마스크를 통해, ArF 엑시머레이저(파장 193nm)로 노광하였다. 110℃로 60초간 노광 후 가열을 행한 후, 2.38% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(도쿄오오카 공업(주) 제, 상품명 NMD-3)을 사용하여 60초간 패들 현상을 행하였다. 포토레지스트는 핫팅 현상이었다. 또, 하층반사방지막은 완전히는 용해되지 않고, 잔사의 존재가 관찰되었다.

**산업상 이용 가능성**

- [0192] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물을 사용함에 의해, 포토레지스트와의 인터믹싱을 일으키지 않고, 포토레지스트의 현상에 사용되는 알칼리성 현상액에 용해하고, 포토레지스트와 동시에 현상제거 가능한 하층반사방지막을 형성할 수 있다.
- [0193] 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물로부터 형성되는 하층반사방지막은 드라이에칭을 행함이 없이 제거가 가능하다. 이 때문에, 이온주입공정 등, 드라이에칭에 의한 기관표면의 손상에 민감한 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 프로세스에서 사용할 수 있다.
- [0194] 또, 방향족 술폰산 에스테르화합물 및 광산발생제를 포함하는 본 발명의 하층반사방지막 형성조성물로부터 형성되는 하층반사방지막은, 그 산성도를 포토레지스트의 산성도와 같은 레벨로 조정하는 것이 용이하게 되고, 이 때문에 보다 직사각형의 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.