

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2022-0161272
(43) 공개일자 2022년12월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01) H01L 21/033 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/11 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7029383
(22) 출원일자(국제) 2021년03월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년08월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/013434
(87) 국제공개번호 WO 2021/200883
국제공개일자 2021년10월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-063067 2020년03월31일 일본(JP)
- (71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2초메 5반 1코
- (72) 발명자
쿠보테라, 슌
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
카미바야시, 사토시
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
엔도, 유키
일본, 토야마 9392792, 토야마-시, 후추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 가교제의 변성이 억제된 레지스트 하층막 형성 조성물**(57) 요약**

보존안정성이 높고, 막의 경화개시온도가 낮아, 승화물의 발생량이 적으며, 포토레지스트용제에 용출되지 않는 막을 형성할 수 있는 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트패턴 형성법, 및 반도체장치의 제조방법을 제공한다. 가교 가능한 수지, 가교제, 하기 식(I)로 표시되는 가교촉매, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.



[식 중, A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고, B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

(52) CPC특허분류

H01L 21/0274 (2013.01)

H01L 21/0337 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

가교 가능한 수지, 가교제, 하기 식(I)로 표시되는 가교촉매, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

[화학식 1]



[식(I) 중,

A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고,

B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

청구항 2

에폭시기를 갖는 화합물 및/또는 에폭시기를 갖는 수지, 하기 식(I)로 표시되는 가교촉매, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

[화학식 2]



[식(I) 중,

A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고,

B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가교제가, 아미노플라스트 가교제 또는 페노플라스트 가교제인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(I)에 있어서의 B는 $R^1R^2R^3N$ 이고,

R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

R^1 과 R^2 는 헤테로원자를 개재하여, 혹은 헤테로원자를 개재하지 않고 환을 형성하고 있을 수도 있고,

R³은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

R¹과 R²가 환을 형성하고 있지 않을 때, R³은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(I)에 있어서의 B는,

[화학식 3]



[식 중,

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

R³은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기를 나타낸다.], 또는

하기 식(II)

[화학식 4]

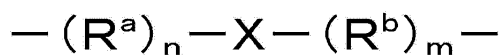


[식(II) 중,

R은, 수소원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 할로겐원자, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 에스테르결합을 포함하는 유기기, 또는 그들을 조합한 기이고,

R' 는,

[화학식 5]



이고,

R^a 및 R^b는 각각 독립적으로, 임의로 치환된 알킬을 나타내고,

X는 O, S, 또는 SO₂이고,

n, 및 m은 각각 독립적으로 2, 3, 4, 5, 또는 6이다.]

로 표시되는 염기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 식에 있어서의 R³이 치환되어 있을 수도 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 또는 페난트레닐기를 나타내고,

상기 식(II)에 있어서의 R이, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 알릴기, 또는 시아노메틸기이고,

상기 식(II)에 있어서의 R' 가,

[화학식 6]



으로 표시되는 염기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물을 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜계 용제, 옥시이소부티르산에스테르계 용제, 또는 부틸렌글리콜계 용제인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 또는 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(I)에 있어서의 A는 메틸기, 플루오로메틸기, 또는 톨릴기인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식(I)에 있어서의 B는 N-메틸모르폴린, 또는 N,N-디에틸아닐린인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 12

제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 아미노플라스틱 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜 우릴, 요소, 또는 그들의 폴리머인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 13

제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 페노플라스틱 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 방향족, 또는 그들의 폴리머인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 14

제1항, 및 제3항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

가교 가능한 수지는, 노볼락 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 및 아크릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

계면활성제를 추가로 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성함으로써 얻어지는 레지스트 하층막.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트패턴의 형성방법.

청구항 18

반도체기판 상에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정, 형성된 레지스트패턴에 의해 이 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패터화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 19

반도체기판 상에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정, 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정, 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정, 패터화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패터화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

하드마스크가 무기물의 도포 또는 무기물의 증착에 의해 형성된 것인 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 가교제의 변성이 억제된 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트패턴 형성법, 및 반도체장치의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 반도체장치 제조의 리소그래피 프로세스에 있어서, 레지스트 하층막(BARC)을 포함하는 반도체 프로세스 재료에는, 더욱더 고품질화가 요구되고 있다. 최근에는, 레지스트 하층막 형성 조성물에 이용되는 가교촉매나 용제에 의한 가교제나 레지스트 하층막의 주요성분인 폴리머 수지의 변성이 새로운 문제가 되고 있으며, 이러한 변성을 억제하는 새로운 가교촉매가 요구되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 식(A⁻)(BH)⁺에 있어서, A⁻가 3 이하의 pKa를 갖는 유기 혹은 무기산의 음이온이고, (BH)⁺가 0에서 5.0 사이의 pKa, 및 170℃ 미만의 비점을 갖는 질소함유 염기B의 모노프로톤화 형태인 이온성 열산발생제가 개시되어 있다. 구체적으로는, 퍼플루오로부탄설포네이트와, 암모늄, 피리디늄, 3-플루오로피리디늄, 또는 피리다지늄의 조합이 기재되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 식X⁻YH⁺에 있어서, X가 음이온성분이고, Y가 치환 피리딘인 열산발생제가 개시되어 있다. 구체적으로는, 메틸벤젠설포네이트와, 플루오로피리디늄, 또는 트리플루오로메틸피리디늄의 조합이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3에는, 하이드록실기를 갖지 않는 설포산성분과, 환치환기를 갖는 피리디늄성분을 포함하는 열산발생제가 개시되어 있다. 구체적으로는, 메틸벤젠설포네이트와, 메틸피리디늄, 메톡시피리디늄, 또는 트리메틸피리디늄의 조합이 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 4에는, 파라톨루엔설포산트리에틸아민염, 파라톨루엔설포산암모니아염, 메틸렌설포산암모니아염, 도데실벤젠설포산암모니아염, 또는 파라톨루엔설포산디메틸아민염을 포함하는 열산발생제가 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 5에는, 다양한 설포산과, NH₄⁺, 또는 제1급, 제2급, 제3급, 혹은 제4급 암모늄이온을 포함하는 열산발생제가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허 제6334900호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 2019-56903호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허 제6453378호 공보
- (특허문헌 0004) 일본특허 제4945091호 공보
- (특허문헌 0005) 일본특허 제6256719호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 선행기술에 개시된 열산발생제는, 레지스트 하층막 형성 조성물에 용제로서 빈번하게 사용되는 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸 등의 알코올성 수산기를 갖는 화합물과 아미노플

라스트 가교제의 반응을 촉진하여, 이것을 변성시키기 쉽다는 문제점이 발견되었다. 또한, 열산발생제에 고비점의 염기나 강한 염기를 이용하면, 하층막의 경화성이 저하되므로, 승화물의 발생량이 증가한다는 문제점도 발견되었다.

[0010] 그래서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 보존안정성이 높고, 막의 경화개시온도가 낮아, 승화물의 발생량이 적으며, 포토레지스트용제에 용출되지 않는 막을 형성할 수 있는 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트패턴 형성법, 및 반도체장치의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 이하를 포함한다.

[0012] [1] 가교 가능한 수지, 가교제, 하기 식(I)로 표시되는 가교촉매, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [식(I) 중,

[0016] A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고,

[0017] B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

[0018] [2] 에폭시기를 갖는 화합물 및/또는 에폭시기를 갖는 수지, 하기 식(I)로 표시되는 가교촉매, 및 용제를 포함하는, 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] [식(I) 중,

[0022] A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고,

[0023] B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

[0024] [3] 상기 가교제가, 아미노플라스트 가교제 또는 페노플라스트 가교제인, [1]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0025] [4] 상기 식(I)에 있어서의 B는 R¹R²R³N이고,

[0026] R¹, 및 R²는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

[0027] R¹과 R²는 헤테로원자를 개재하여, 혹은 헤테로원자를 개재하지 않고 환을 형성하고 있을 수도 있고,

[0028] R³은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

[0029] R¹과 R²가 환을 형성하고 있지 않을 때, R³은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기인,

[0030] [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0031] [5] 상기 식(I)에 있어서의 B는,

[0032] [화학식 3]



[0033]

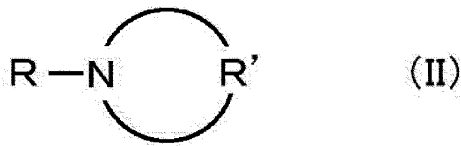
[0034] [식 중,

[0035] R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

[0036] R^3 은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기를 나타낸다.], 또는

[0037] 하기 식(II)

[0038] [화학식 4]



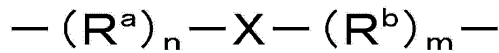
[0039]

[0040] [식(II) 중,

[0041] R은, 수소원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 에스테르결합을 포함하는 유기기, 또는 그들을 조합한 기이고,

[0042] R' 는,

[0043] [화학식 5]



[0044]

[0045] 이고,

[0046] R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로, 임의로 치환된 알킬을 나타내고,

[0047] X는 O, S, 또는 SO_2 이고,

[0048] n, 및 m은 각각 독립적으로 2, 3, 4, 5, 또는 6이다.]

[0049] 로 표시되는 염기인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0050] [6] 상기 식에 있어서의 R^3 이 치환되어 있을 수도 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 또는 페난트레닐기를 나타내고,

[0051] 상기 식(II)에 있어서의 R이, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 알릴기, 또는 시아노메틸기이고,

[0052] 상기 식(II)에 있어서의 R' 가,

[0053] [화학식 6]



[0054]

[0055] 으로 표시되는 염기인, [5]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

[0056] [7] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물을 추가로 포함하는, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.

- [0057] [8] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜계 용제, 옥시이소부티르산에스테르계 용제, 또는 부틸렌글리콜계 용제인, [7]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0058] [9] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물이 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 또는 2-하이드록시-2-메틸프로피온산메틸인, [7] 또는 [8]에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0059] [10] 상기 식(I)에 있어서의 A는 메틸기, 플루오로메틸기, 또는 톨릴기인, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0060] [11] 상기 식(I)에 있어서의 B는 N-메틸모르폴린, 또는 N,N-디에틸아닐린인, [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0061] [12] 상기 아미노플라스트 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 요소, 또는 그들의 폴리머인, [3] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0062] [13] 상기 페노플라스트 가교제가, 고도로 알킬화, 알콕시화, 혹은 알콕시알킬화된 방향족, 또는 그들의 폴리머인, [3] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0063] [14] 가교 가능한 수지는, 노블락 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리이미드 수지, 및 아크릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, [1], 및 [3] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0064] [15] 계면활성제를 추가로 포함하는, [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물.
- [0065] [16] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성함으로써 얻어지는 레지스트 하층막.
- [0066] [17] [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성하여 레지스트 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트패턴의 형성방법.
- [0067] [18] 반도체기판 상에 [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정, 형성된 레지스트패턴에 의해 이 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.
- [0068] [19] 반도체기판 상에 [1] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정, 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정, 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정, 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체장치의 제조방법.
- [0069] [20] 하드마스크가 무기물의 도포 또는 무기물의 증착에 의해 형성된 것인 [19]에 기재된 제조방법.

발명의 효과

- [0070] 본 발명에 따르면, 가교촉매가 아미노플라스트 가교제 또는 페노플라스트 가교제의 부반응(예를 들어, 용제와의 반응)을 방해하기 때문에 보존안정성이 높고, 레지스트 하층막의 경화개시온도가 비교적 낮아도 되기 때문에 승화물의 발생량을 억제할 수 있으며, 포토레지스트용제에 용출되지 않는 막을 형성할 수 있는 레지스트 하층막 형성 조성물, 해당 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트패턴 형성법, 및 반도체장치의 제조방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0071] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 가교 가능한 수지, 가교제, 및 하기 식(I)로 표시되는 가교촉매를 포함한다.

[0072] [화학식 7]



[0073]

[0074] [식(I) 중,

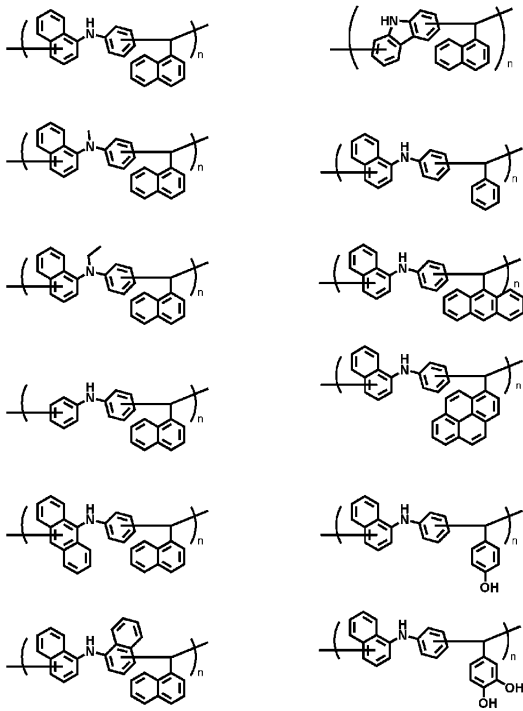
[0075] A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고,

[0076] B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

[0077] [가교 가능한 수지]

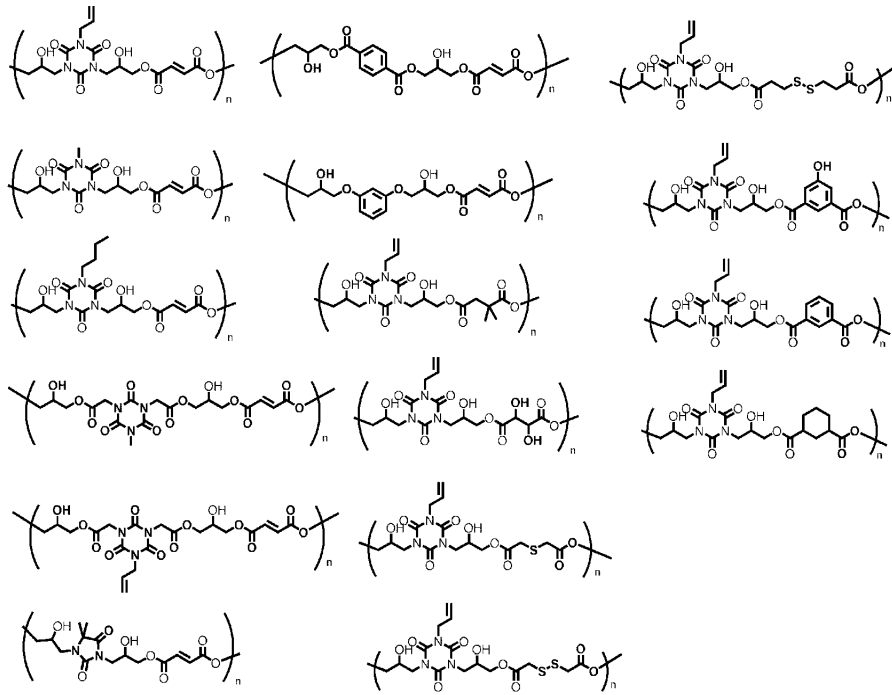
[0078] 본 발명에 있어서 가교 가능한 수지란, 미가교, 또는 부분적 가교를 갖는 수지로서, 가교촉매의 작용에 의해 가교가 진행되고, 포토레지스트용제에 용출되지 않는 막을 형성할 수 있는 수지를 말한다. 바람직하게는, 가교 가능한 수지는, 노블락 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 및 아크릴 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 구체예(반복단위구조)를 약간 들면 이하와 같다.

[0079] [화학식 8]



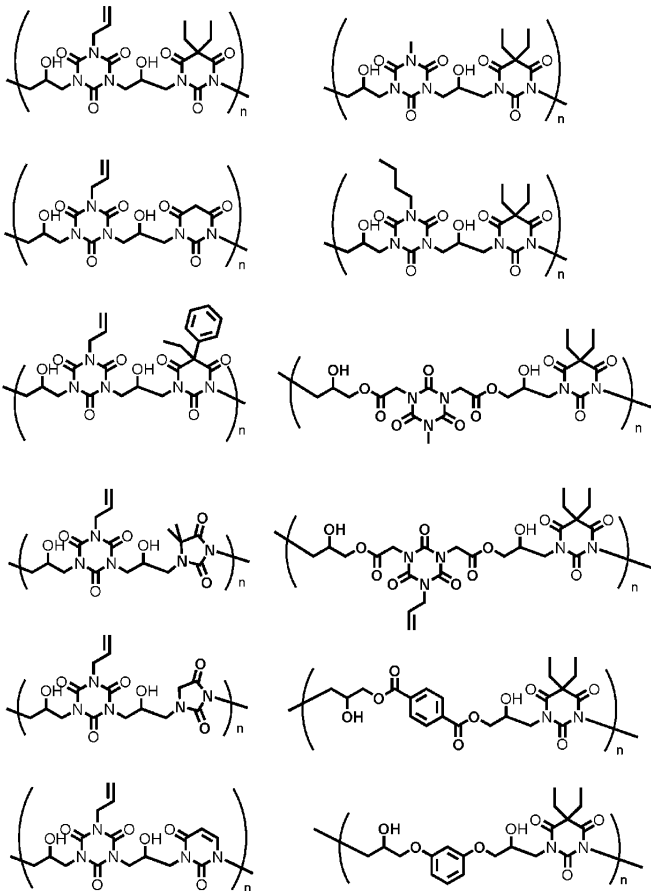
[0080]

[0081] [화학식 9]



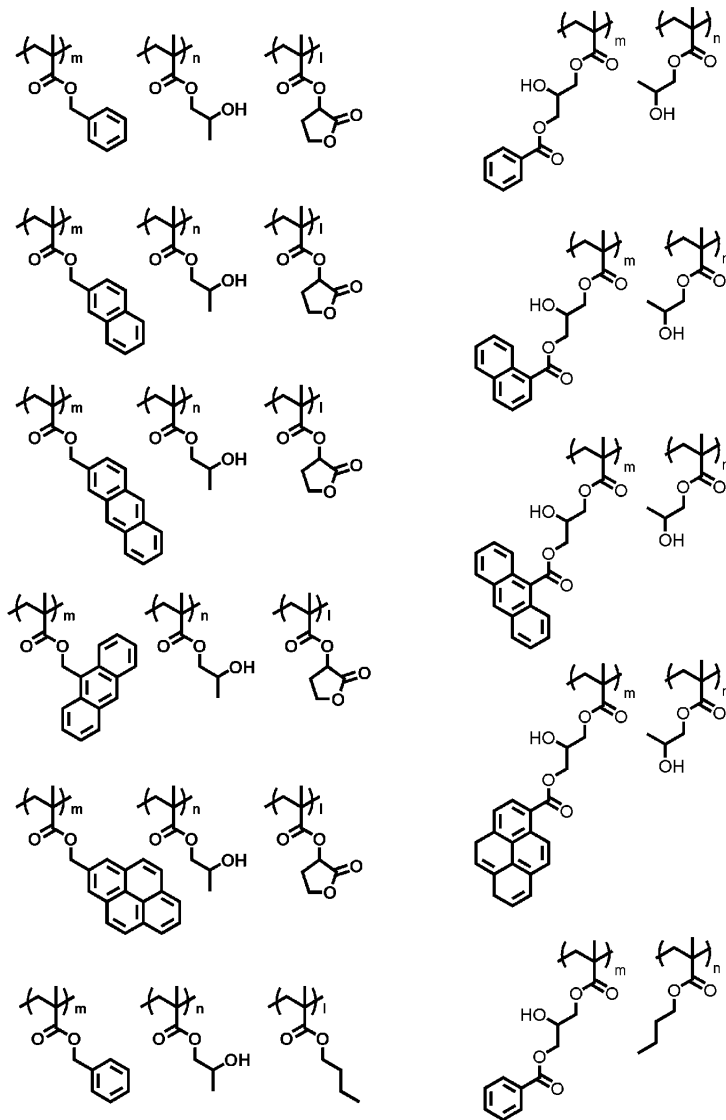
[0082]

[0083] [화학식 10]



[0084]

[0085] [화학식 11]



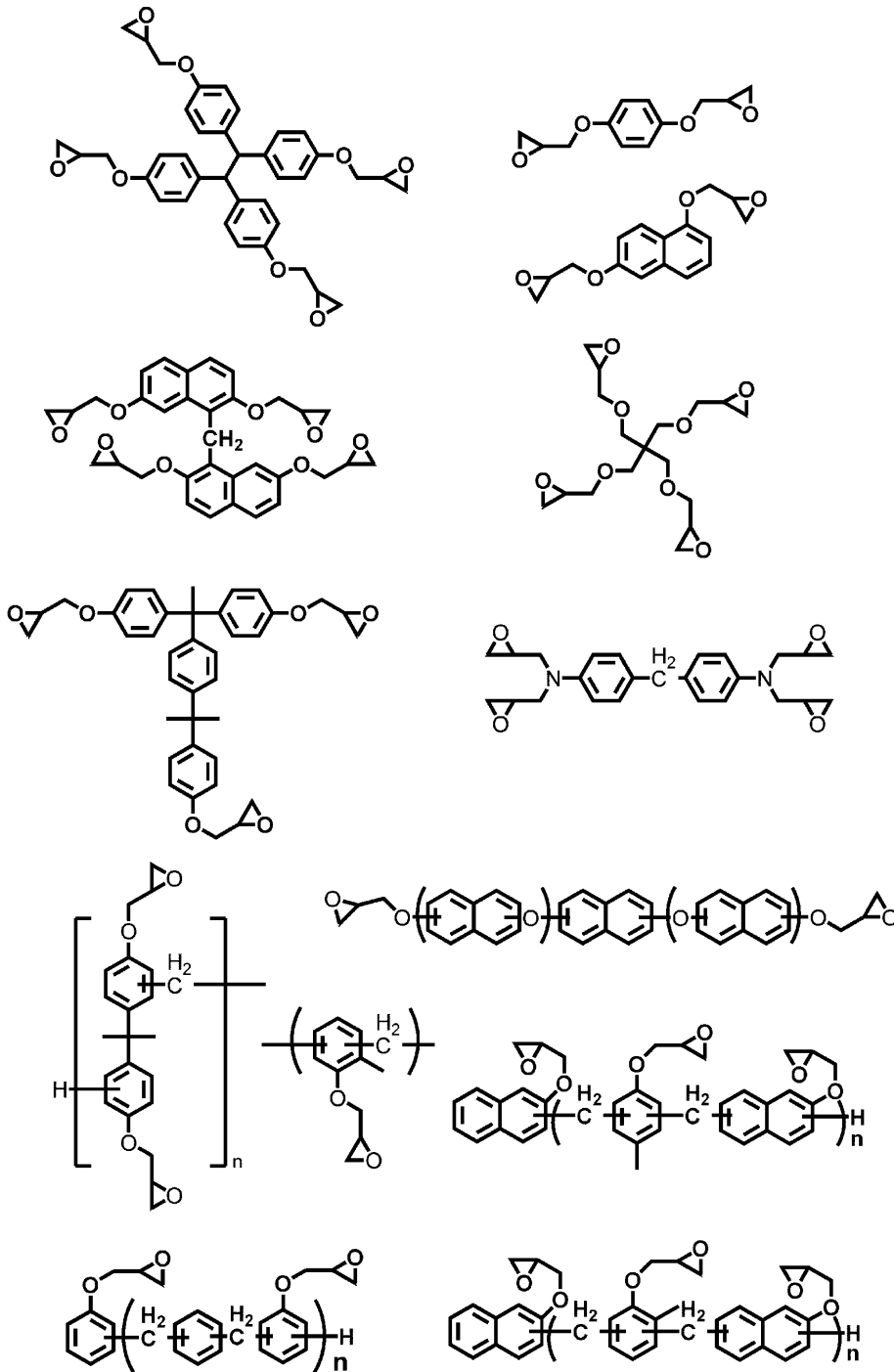
[0086]

[0087] (식 중, m, n, l 및 숫자는 몰비율 또는 반복단위수(임의의 수)를 나타낸다).

[0088] [에폭시기를 갖는 화합물 및/또는 에폭시기를 갖는 수지]

[0089] 본 발명에 있어서, 에폭시기를 갖는 화합물 및 에폭시기를 갖는 수지란, 1분자 중에 1개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물 및 수지이며, 가교축매의 작용에 의해 가교 또는 중합이 진행되고, 포토레지스트용제에 용출되지 않는 막을 형성할 수 있는 화합물 및 수지를 말한다. 바람직하게는, 에폭시기를 갖는 화합물 및 에폭시기를 갖는 수지는, 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 및 글리시딜아민형 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 구체예를 약간 들면 이하와 같다.

[0090] [화학식 12]



[0091]

[0092] 이들은, 바람직하게는, 600 내지 1,000,000, 또는 600 내지 200,000의 중량평균분자량을 갖는다.

[0093] [아미노플라스틱 가교제]

[0094] 아미노플라스틱 가교제로는, 고도로 알킬화, 알콕시화, 또는 알콕시알킬화된 멜라민, 벤조구아나민, 글리콜우릴, 요소, 그들의 폴리머 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이고, 메톡시메틸화글리콜우릴, 부톡시메틸화글리콜우릴, 메톡시메틸화멜라민, 부톡시메틸화멜라민, 메톡시메틸화벤조구아나민, 부톡시메틸화벤조구아나민, 메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메톡시메틸화티오요소, 또는 메톡시메틸화티오요소 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

[0095] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환 (예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

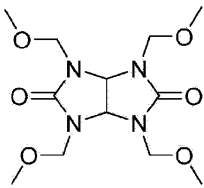
[0096] 바람직하게는, 테트라메톡시메틸글리콜우릴 및 헥사메톡시메틸멜라민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0097] 아미노플라스틱 가교제는, 어느 1종을 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 아미노플라스틱 가교제는, 자체 공지된 방법 또는 그에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 또한, 시판품을 이용할 수도 있다.

[0098] 아미노플라스틱 가교제의 사용량은, 사용하는 도포용매, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변동되는데, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 0.001질량% 이상, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상, 0.5질량% 이상, 또는 1.0질량% 이상이고, 80질량% 이하, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 20질량% 이하, 또는 10질량% 이하이다.

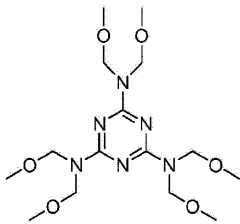
[0099] 구체예를 약간 들면 이하와 같다.

[0100] [화학식 13]



[0101]

[0102] [화학식 14]



[0103]

[0104] [페노플라스틱 가교제]

[0105] 페노플라스틱 가교제로는, 고도로 알킬화, 알콕시화, 또는 알콕시알킬화된 방향족, 그들의 폴리머 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 1분자 중에 적어도 2개의 가교형성치환기를 갖는 가교제이고, 2,6-디하이드록시메틸-4-메틸페놀, 2,4-디하이드록시메틸-6-메틸페놀, 비스(2-하이드록시-3-하이드록시메틸-5-메틸페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-3-하이드록시메틸-5-메틸페닐)메탄, 2,2-비스(4-하이드록시-3,5-디하이드록시메틸페닐)프로판, 비스(3-포밀-4-하이드록시페닐)메탄, 비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)포밀메탄, α, α-비스(4-하이드록시-2,5-디메틸페닐)-4-포밀톨루엔 등의 화합물이다. 또한, 이들 화합물의 축합체도 사용할 수 있다.

[0106] 또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 이용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들어, 벤젠환, 나프탈렌환)을 갖는 가교형성치환기를 함유하는 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다.

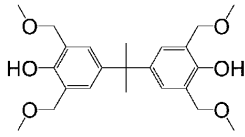
[0107] 바람직하게는, 3,3',5,5'-테트라메톡시메틸-4,4'-비스페놀 및 4-(1,1-디메틸에틸)-2,6-비스(메톡시메틸)페놀로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[0108] 페노플라스틱 가교제는, 어느 1종을 단독으로 이용할 수도, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 페노플라스틱 가교제는, 자체 공지된 방법 또는 그에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있고, 또한, 시판품을 이용할 수도 있다.

[0109] 페노플라스틱 가교제의 사용량은, 사용하는 도포용매, 사용하는 하지기판, 요구되는 용액점도, 요구되는 막형상 등에 따라 변동되는데, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 0.001질량% 이상, 0.01질량% 이상, 0.05질량% 이상, 0.5질량% 이상, 또는 1.0질량% 이상이고, 80질량% 이하, 50질량% 이하, 40질량% 이하, 20질량% 이하, 또는 10질량% 이하이다.

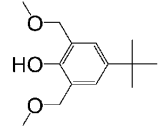
[0110] 구체예를 약간 들면 이하와 같다.

[0111] [화학식 15]



[0112]

[0113] [화학식 16]



[0114]

[0115] [가교축매]

[0116] 본 발명에 있어서의 가교축매는 하기 식(I)로 표시된다.

[0117] [화학식 17]



[0118]

[0119] [식(I) 중,

[0120] A는, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기, 하이드록시기 이외의 기에 의해 치환되어 있을 수도 있는 아릴기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 헤테로아릴기이고,

[0121] B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다.]

[0122] 바람직하게는 B는 $R^1R^2R^3N$ 이고,

[0123] R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

[0124] R^1 과 R^2 는 헤테로원자를 개재하여, 혹은 헤테로원자를 개재하지 않고 환을 형성하고 있을 수도 있고,

[0125] R^3 은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기, 또는 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고,

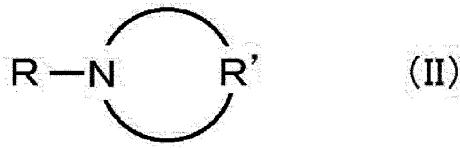
[0126] R^1 과 R^2 가 환을 형성하고 있지 않을 때, R^3 은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기이다.

[0127] 바람직하게는, R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고, R^3 은 치환되어 있을 수도 있는 방향족기를 나타낸다.

[0128] 바람직하게는, R^1 , 및 R^2 는 각각 독립적으로, 치환되어 있을 수도 있는 직쇄, 혹은 분지의 포화, 혹은 불포화의 지방족 탄화수소기를 나타내고, R^3 은 치환되어 있을 수도 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 또는 페난트레닐기를 나타낸다.

[0129] 바람직하게는, B는, 하기 식(II)

[0130] [화학식 18]



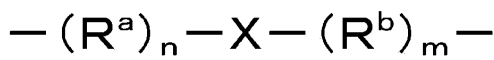
[0131]

[0132] [식(II) 중,

[0133] R은, 수소원자, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 할로겐원자, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 6 내지 40의 아릴기, 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 에스테르결합을 포함하는 유기기, 또는 그들을 조합한 기이고,

[0134] R' 는,

[0135] [화학식 19]



[0136]

[0137] 이고,

[0138] R^a 및 R^b는 각각 독립적으로, 임의로 치환된 알킬을 나타내고,

[0139] X는 O, S, 또는 SO₂이고,

[0140] n, 및 m은 각각 독립적으로 2, 3, 4, 5, 또는 6이다.]

[0141] 로 표시된다.

[0142] 바람직하게는, R은, 수소원자, 메틸기, 에틸기, 알릴기, 또는 시아노메틸기이고,

[0143] R' 는,

[0144] [화학식 20]



[0145]

[0146] 이고,

[0147] n, 및 m은 각각 독립적으로 2, 3, 4, 5, 또는 6이다.

[0148] 직쇄, 분지, 혹은 환상의 포화 지방족 탄화수소기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-i-프로필-시클로프로필기, 2-i-프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기 및 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.

[0149] 직쇄, 분지, 혹은 환상의 불포화의 지방족 탄화수소기로는, 예를 들어 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-메틸-1-에테닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-에틸 에테닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-n-프로필에테닐기, 1-메틸-1-부테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 1-메틸-3-부테닐기, 2-에틸-2-프로페닐기, 2-메틸-1-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 2-메틸-3-부테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 3-메틸-2-부테닐기, 3-메틸-3-부테닐기, 1,1-디메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필에테닐기, 1,2-디메틸-1-프로페닐기, 1,2-디메틸-2-프로페닐기, 1-시클로펜테닐기, 2-시클로펜테닐기, 3-시클로펜테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 1-메틸-1-펜테닐기, 1-메틸-2-펜테닐기, 1-메틸-3-펜테닐기, 1-메틸-4-펜테닐기, 1-n-부틸에테닐기, 2-메틸-1-펜테닐기, 2-메틸-2-펜테닐기, 2-메틸-3-펜테닐기, 2-메틸-4-펜테닐기, 2-n-프로필-2-프로페닐기, 3-메틸-1-펜테닐기, 3-메틸-2-펜테닐기, 3-메틸-3-펜테닐기, 3-메틸-4-펜테닐기, 3-에틸-3-부테닐기, 4-메틸-1-펜테닐기, 4-메틸-2-펜테닐기, 4-메틸-3-펜테닐기, 4-메틸-4-펜테닐기, 1,1-디메틸-2-부테닐기, 1,1-디메틸-3-부테닐기, 1,2-디메틸-1-부테닐기, 1,2-디메틸-2-부테닐기, 1,2-디메틸-3-부테닐기, 1-메틸-2-에틸-2-프로페닐기, 1-s-부틸에테닐기, 1,3-디메틸-1-부테닐기, 1,3-디메틸-2-부테닐기, 1,3-디메틸-3-부테닐기, 1-i-부틸에테닐기, 2,2-디메틸-3-부테닐기, 2,3-디메틸-1-부테닐기, 2,3-디메틸-2-부테닐기, 2,3-디메틸-3-부테닐기, 2-i-프로필-2-프로페닐기, 3,3-디메틸-1-부테닐기, 1-에틸-1-부테닐기, 1-에틸-2-부테닐기, 1-에틸-3-부테닐기, 1-n-프로필-1-프로페닐기, 1-n-프로필-2-프로페닐기, 2-에틸-1-부테닐기, 2-에틸-2-부테닐기, 2-에틸-3-부테닐기, 1,1,2-트리메틸-2-프로페닐기, 1-t-부틸에테닐기, 1-메틸-1-에틸-2-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-1-프로페닐기, 1-에틸-2-메틸-2-프로페닐기, 1-i-프로필-1-프로페닐기, 1-i-프로필-2-프로페닐기, 1-메틸-2-시클로펜테닐기, 1-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-1-시클로펜테닐기, 2-메틸-2-시클로펜테닐기, 2-메틸-3-시클로펜테닐기, 2-메틸-4-시클로펜테닐기, 2-메틸-5-시클로펜테닐기, 2-메틸렌-시클로펜테닐기, 3-메틸-1-시클로펜테닐기, 3-메틸-2-시클로펜테닐기, 3-메틸-3-시클로펜테닐기, 3-메틸-4-시클로펜테닐기, 3-메틸-5-시클로펜테닐기, 3-메틸렌-시클로펜테닐기, 1-시클로헥세닐기, 2-시클로헥세닐기 및 3-시클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0150] 아릴기로는, 예를 들어 페닐기, o-메틸페닐기, m-메틸페닐기, p-메틸페닐기, o-클로로페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, 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.

[0151] 헤테로아릴기로는, 예를 들어 푸라닐기, 티오펜기, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라닐기, 피리디닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 피롤리디닐기, 피페리디닐기, 피페라지닐기, 모르폴리닐기, 퀴놀리디닐기, 인돌릴기, 푸리닐기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀리닐기, 크로메닐기, 티안트레닐기, 페노티아지닐기, 페녹사지닐기, 크산테닐기, 아크리디닐기, 페나지닐기, 카바졸릴기 등을 들 수 있다.

[0152] 아릴기, 및 헤테로아릴기는 방향족기에 포함된다.

[0153] 치환기로는, 예를 들어 니트로기, 아미노기, 시아노기, 설포기, 하이드록시기, 카르복실기, 할로겐원자, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소원자수 6 내지 40의 아릴기, 에테르결합을 포함하는 유기기, 케톤결합을 포함하는 유기기, 에스테르결합을 포함하는 유기기, 또는 그들의 조합을 들 수 있다.

[0154] 할로겐원자로는, 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다.

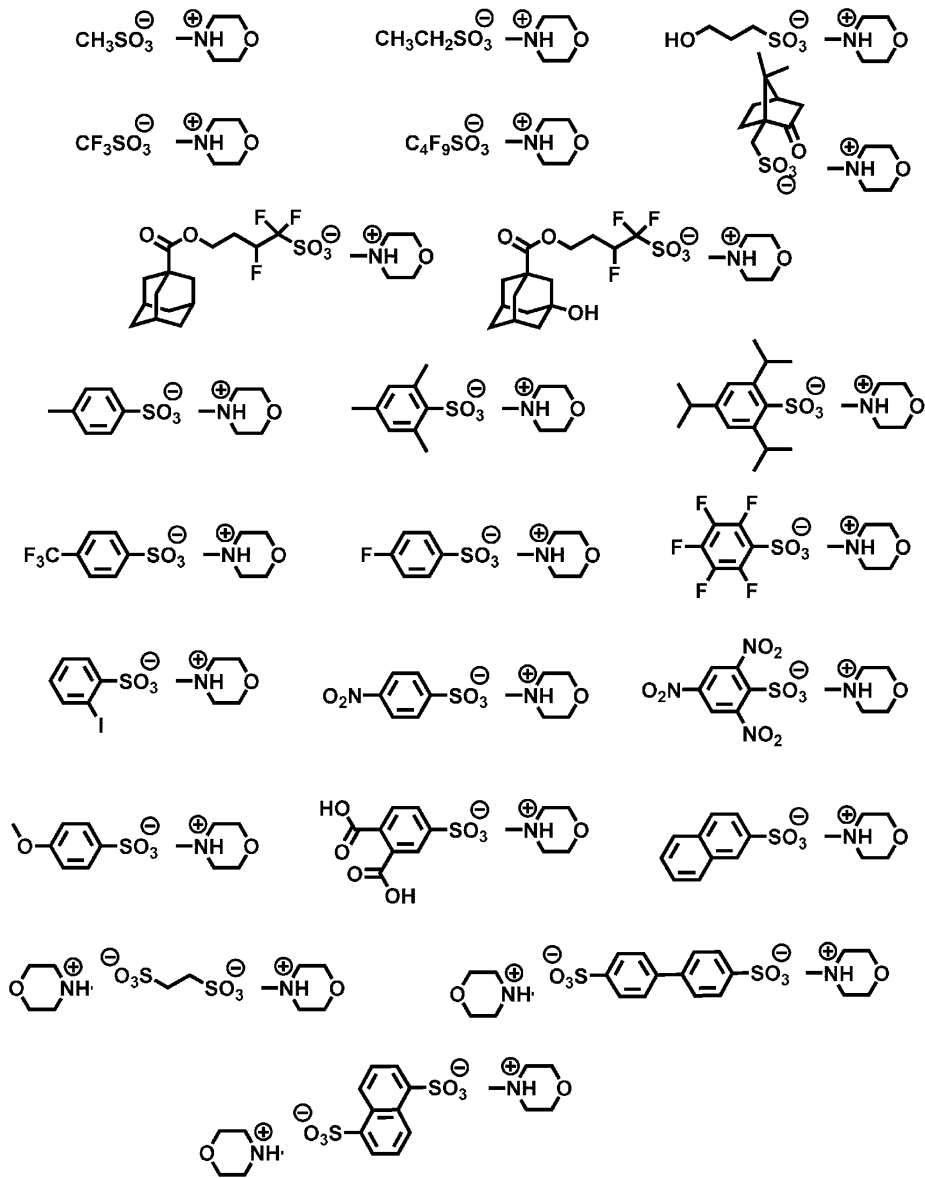
[0155] 알콕시기로는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, i-프로폭시기, n-부톡시기, i-부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로폭시기, 1,2-디메틸-n-프로폭시기, 2,2-디메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-n-프로폭시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로폭시기, 및 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기 등을 들 수 있다.

[0156] 알킬기, 알케닐기, 아릴기에 대해서는, 위에 예시한 바와 같다.

[0157] 에테르결합을 포함하는 유기기는 R¹¹-O-R¹¹ (R¹¹은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알킬렌기나, 페닐기, 페닐렌기를 나타낸다.)로 나타낼 수 있고, 예를 들어, 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기를 포함하는 에테르결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

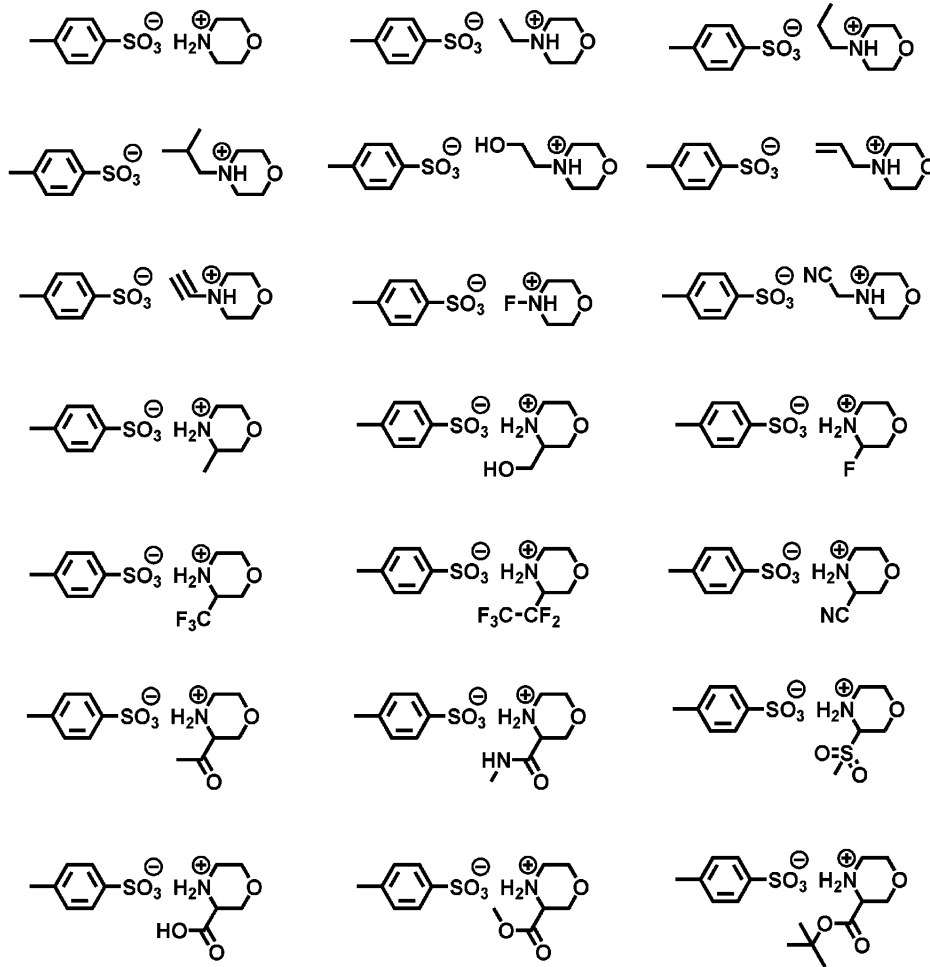
- [0158] 케톤결합을 포함하는 유기기는 $R^{21}-C(=O)-R^{21}$ (R^{21} 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알킬렌기나, 페닐기, 페닐렌기를 나타낸다.)로 나타낼 수 있고, 예를 들어 아세톡시거나 벤조일기를 포함하는 케톤결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.
- [0159] 에스테르결합을 포함하는 유기기는 $R^{31}-C(=O)O-R^{31}$ (R^{31} 은 각각 독립적으로 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 알킬렌기나, 페닐기, 페닐렌기를 나타낸다.)로 나타낼 수 있고, 예를 들어 메틸에스테르나 에틸에스테르, 페닐에스테르 등의 에스테르결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.
- [0160] 한편, A에는, 하이드록시기에 의해 치환되어 있는 아릴기는 포함되지 않는다. 따라서, p-페놀설포산, o-크레졸-4-설포산, p-크레졸-2-설포산 등에서 유래하는 음이온은, 본 발명에 있어서의 $(A-SO_3)^-$ 에는 포함되지 않는다. 또한, 바람직하게는, A에는, 카르복실기에 의해 치환되어 있는 아릴기는 포함되지 않는다. 따라서, 5-설포살리실산 등에서 유래하는 음이온은, 본 발명에 있어서의 $(A-SO_3)^-$ 에는 포함되지 않는다.
- [0161] 바람직하게는, A는 메틸기, 플루오로메틸기, 또는 톨릴기이다.
- [0162] 본 발명에 있어서, B는 6.5 내지 9.5의 pKa를 갖는 염기이다. 그의 구체예로는, N-메틸모르폴린, N,N-디에틸아닐린 등을 들 수 있다.
- [0163] 식(I)로 표시되는 가교축매로는, 구체예를 약간 들면 이하와 같다.

[0164] [화합식 21]



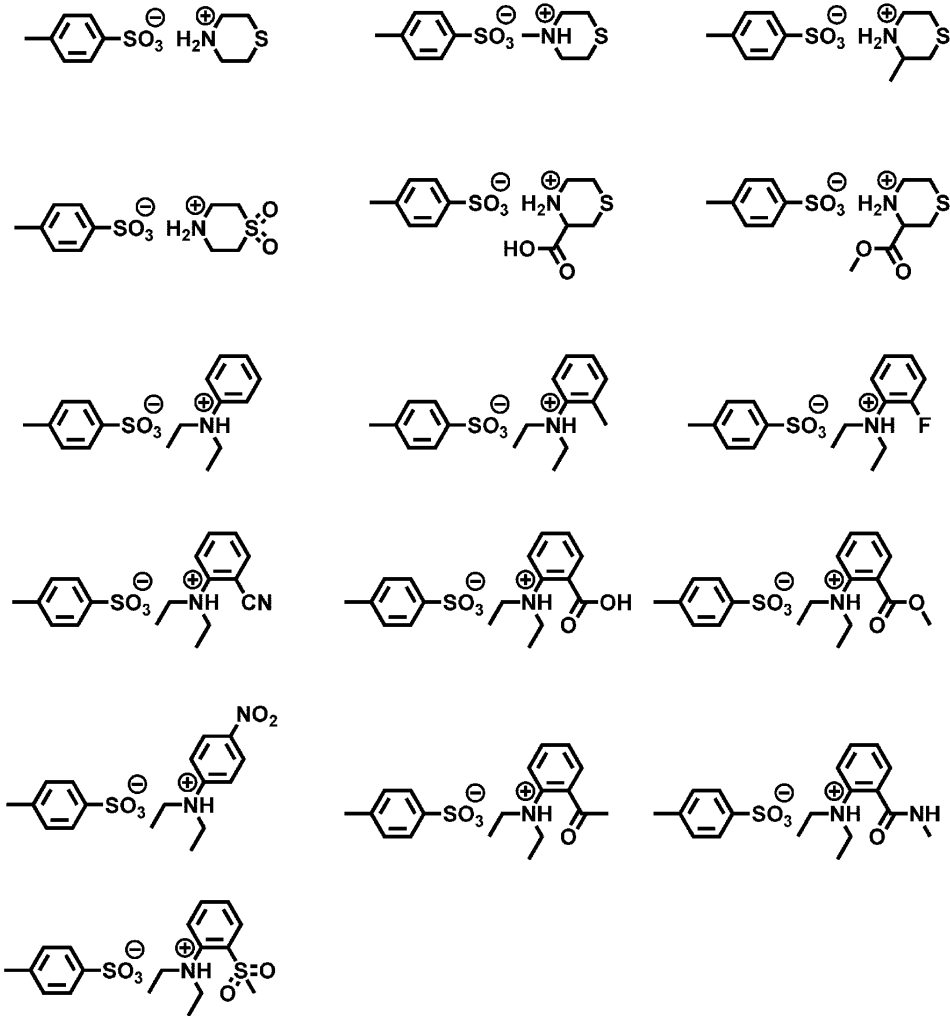
[0165]

[0166] [화학식 22]



[0167]

[0168] [화학식 23]



[0169]

[0170] 가교축매량은 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 전체고형분에 대하여, 0.0001 내지 20질량%, 바람직하게는 0.0005 내지 10질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 3질량%이다.

[0171] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 상기 이외에 필요에 따라 용제, 계면활성제, 흡광제, 레올로지 조정제, 접착보조제 등을 포함할 수 있다.

[0172] [용제]

[0173] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물은, 용제로서 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이들은 통상, 상기 가교 가능한 수지, 아미노플라스틱 가교제 또는 페노플라스틱 가교제, 및 식(I)로 표시되는 가교축매를 균일하게 용해하는 양으로 이용된다.

[0174] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물로는, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 시클로펜탄온, 시클로헥사논, 2-하이드록시프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에토시키아세트산에틸, 하이드록시아세트산에틸, 2-하이드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸 등을 이용할 수 있다.

- [0175] 이들 중, 프로필렌글리콜계 용제, 옥시이소부티르산에스테르계 용제, 또는 부틸렌글리콜계 용제가 바람직하다.
- [0176] 알코올성 수산기를 갖는 화합물, 또는 알코올성 수산기를 형성할 수 있는 기를 갖는 화합물은 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0177] 나아가, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 고비점 용제를 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0178] 바람직하게는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥산은 등이고, 보다 바람직하게는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트이다.
- [0179] [계면활성제]
- [0180] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 핀홀이나 스트리에이션 등의 발생이 없고, 표면불균일에 대한 도포성을 더욱 향상시키기 위해, 계면활성제를 배합할 수 있다.
- [0181] 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올리에이트, 솔비탄트리올리에이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 예프롬 EF301, EF303, EF352((주)토크프로덕츠제, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30, R-40(대일본잉크(주)제, 상품명), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모스리엠(주)제, 상품명), 아사히가드 AG710, 서플론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히글라스(주)제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오가노실록산 폴리머 KP341(신에쓰화학공업(주)제) 등을 들 수 있다. 이들 계면활성제의 배합량은, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 2.0질량% 이하, 바람직하게는 1.0질량% 이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가할 수도 있고, 또한 2종 이상의 조합으로 첨가할 수도 있다.
- [0182] [기타 첨가제]
- [0183] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 가교반응을 촉진하기 위한 촉매로서, 식(I)의 가교촉매 이외에, 구연산 등의 산성 화합물, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에는, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트, 기타 유기설폰산알킬에스테르 등의 열산발생제, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄트리플루오로메탄설포네이트 등의 오늄염계 광산발생제류, 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 할로젠함유 화합물계 광산발생제류, 벤조인토실레이트, N-하이드록시석신이미드트리플루오로메탄설포네이트 등의 설폰산계 광산발생제류 등을 배합할 수도 있다.
- [0184] 흡광제로는 예를 들어, 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC출판)이나 「염료편람」(유기합성화학협회편)에 기재된 시판되는 흡광제, 예를 들어, C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114 및 124; C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 및 73; C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 및 210; C.I. Disperse Violet 43; C.I. Disperse Blue 96; C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135 및 163; C.I. Solvent Orange 2 및 45; C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 및 49; C.I. Pigment Green 10; C.I. Pigment Brown 2 등을 호적하게 이용할 수 있다. 상기 흡광제는 통상, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하의 비율로 배합된다.
- [0185] 레올로지조정제는, 주로 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키며, 특히 베이킹 공정에 있어서, 레지스트 하층막의 막두께균일성의 향상이나 홀 내부에의 레지스트 하층막 형성 조성물의 충전성을 높이는 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소스테릴프탈레이트 등의 프탈산 유도체, 디노말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트, 옥틸테실아디페이트 등의 아디프산 유도체, 디노말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말레이트 등의 말레산 유도체, 메틸올레이트, 부틸올레이트, 테트라하이드로푸르푸릴올레이트 등의 올레산 유도체, 또는 노말부틸스테아레이트, 글리세틸스테아레이트 등의 스테아르산 유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지조정제는, 본 발명

에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 30질량% 미만의 비율로 배합된다.

- [0186] 접착보조제는, 주로 기관 혹은 레지스트와 레지스트 하층막 형성 조성물의 밀착성을 향상시키며, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리되지 않도록 하기 위한 목적으로 첨가된다. 구체예로는, 트리메틸클로로실란, 디메틸비닐클로로실란, 메틸디페닐클로로실란, 클로로메틸디메틸클로로실란 등의 클로로실란류, 트리메틸메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 디메틸비닐에톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 페닐트리에톡시실란 등의 알콕시실란류, 헥사메틸디실라잔, N,N'-비스(트리메틸실릴)우레아, 디메틸트리메틸실릴아민, 트리메틸실릴이미다졸 등의 실라잔류, 비닐트리클로로실란, γ -클로로프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시톡시프로필트리메톡시실란 등의 실란류, 벤조트리아졸, 벤즈이미다졸, 인다졸, 이미다졸, 2-메르캅토벤즈이미다졸, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 우라졸, 티오우라실, 메르캅토이미다졸, 메르캅토퍼리미딘 등의 복소환식 화합물이나, 1,1-디메틸우레아, 1,3-디메틸우레아 등의 요소, 또는 티오요소 화합물을 들 수 있다. 이들 접착보조제는, 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 전체고형분에 대하여 통상 5질량% 미만, 바람직하게는 2질량% 미만의 비율로 배합된다.
- [0187] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물의 고형분은 0.1 내지 70질량%, 또는 0.1 내지 60질량%이다. 고형분은 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 용제를 제외한 전체성분의 함유비율이다. 고형분 중에 가교 가능한 수지를 1 내지 99.9질량%, 또는 50 내지 99.9질량%, 또는 50 내지 95질량%, 또는 50 내지 90질량%의 비율로 함유할 수 있다.
- [0188] 본 발명에서는, 반도체기판 상에 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정, 형성된 레지스트패턴에 의해 이 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 거쳐 반도체장치를 제조할 수 있다.
- [0189] 또한, 본 발명에서는, 반도체기판 상에 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 그 위에 하드마스크를 형성하는 공정, 추가로 그 위에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선의 조사와 현상에 의해 레지스트패턴을 형성하는 공정, 형성된 레지스트패턴에 의해 하드마스크를 에칭하는 공정, 패턴화된 하드마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공하는 공정을 거쳐 반도체장치를 제조할 수 있다. 바람직하게는, 하드마스크는 무기물의 도포 또는 무기물의 증착에 의해 형성된다.
- [0190] 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체기판 상에 도포하고 소성함으로써 레지스트 하층막이 얻어진다. 이러한 레지스트 하층막을 형성함으로써, 반도체의 제조에 이용되는 레지스트패턴을 형성할 수 있다. 이 레지스트패턴 형성법에 대하여 설명하면, 정밀집적회로소자의 제조에 사용되는 기관(예를 들어 실리콘/이산화실리콘 피복, 유리기판, IT0기판 등의 투명기판) 상에 스핀너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포 후, 베이킹하여 경화시키고, 도포형 하층막(레지스트 하층막)을 제작한다. 여기서, 레지스트 하층막의 막두께로는 0.01 내지 3.0 μm 가 바람직하다. 또한 도포 후 베이킹하는 조건으로는 통상 80 내지 350°C에서 0.5 내지 120분간이다.
- [0191] 그 후 레지스트 하층막 상에 직접, 또는 필요에 따라 1층 내지 수층의 도막재료를 레지스트 하층막 상에 성막한 후, 레지스트를 도포하여, 레지스트막을 형성하고, 소정의 마스크를 통과시켜 광 또는 전자선의 조사를 행하고, 현상, 린스, 건조함으로써 양호한 레지스트패턴을 얻을 수 있다.
- [0192] 필요에 따라 광 또는 전자선의 조사 후 가열(PEB: Post Exposure Bake)을 행할 수도 있다. 그리고, 레지스트가 상기 공정에 의해 현상제거된 부분의 레지스트 하층막을 드라이에칭에 의해 제거하여, 원하는 패턴을 기관 상에 형성할 수 있다.
- [0193] 레지스트 하층막 상에 하드마스크를 형성할 수도 있고, 하드마스크를 무기물의 도포 또는 무기물의 증착에 의해 형성할 수도 있다. 하드마스크는, 형성된 레지스트패턴에 의해 에칭되고, 패턴화된 하드마스크로 할 수 있다. 이 패턴화된 하드마스크를 개재하여 레지스트 하층막을 에칭하고, 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체기판을 가공할 수 있다.
- [0194] 본 발명에 이용되는 레지스트란 포토레지스트나 전자선레지스트이다.
- [0195] 본 발명에 있어서의 리소그래피용 레지스트 하층막의 상부에 도포되는 포토레지스트로는 네가티브형, 포지티브형 모두 사용할 수 있고, 노볼락 수지와 1,2-나프토퀴논디아지드설포산에스테르로 이루어지는 포지티브형 포토레지스트, 산에 의해 분해하여 알칼리 용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산발생제로 이루어지는 화

학중폭형 포토레지스트, 알칼리가용성 바인더와 산에 의해 분해하여 포토레지스트의 알칼리 용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학중폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해하여 알칼리 용해속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해하여 포토레지스트의 알칼리 용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산발생제로 이루어지는 화학중폭형 포토레지스트, 골격에 Si 원자를 갖는 포토레지스트 등이 있고, 예를 들어, 톨엔하스사제, 상품명 APEX-E를 들 수 있다.

[0196] 또한 본 발명에 있어서의 리소그래피용 레지스트 하층막의 상부에 도포되는 전자선레지스트로는, 예를 들어 주쇄에 Si-Si결합을 포함하고 말단에 방향족환을 포함한 수지와 전자선의 조사에 의해 산을 발생시키는 산발생제로 이루어지는 조성물, 또는 수산기가 N-카르복시아민을 포함하는 유기기로 치환된 폴리(p-하이드록시스티렌)과 전자선의 조사에 의해 산을 발생시키는 산발생제로 이루어지는 조성물 등을 들 수 있다. 후자의 전자선레지스트 조성물에서는, 전자선 조사에 의해 산발생제로부터 발생한 산이 폴리머측쇄의 N-카르복시아미노옥시기와 반응하여, 폴리머측쇄가 수산기로 분해되고 알칼리가용성을 나타내며 알칼리현상액에 용해되어, 레지스트패턴을 형성하는 것이다. 이 전자선의 조사에 의해 산을 발생시키는 산발생제는 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2,2-트리클로로에탄, 1,1-비스[p-메톡시페닐]-2,2,2-트리클로로에탄, 1,1-비스[p-클로로페닐]-2,2-디클로로에탄, 2-클로로-6-(트리클로로메틸)피리딘 등의 할로겐화 유기 화합물, 트리페닐설포늄염, 디페닐요오도늄염 등의 오늄염, 니트로벤질토실레이트, 디니트로벤질토실레이트 등의 설포산에스테르를 들 수 있다.

[0197] 포토레지스트에서의 노광광은, 근자외선, 원자외선, 또는 극단자외선(예를 들어, EUV, 파장 13.5nm) 등의 화학선이고, 예를 들어 248nm(KrF레이저광), 193nm(ArF레이저광), 157nm(F₂레이저광) 등의 파장의 광이 이용된다. 광조사에는, 광산발생제로부터 산을 발생시킬 수 있는 방법이면, 특별히 제한없이 사용할 수 있고, 노광량 1 내지 2000mJ/cm², 또는 10 내지 1500mJ/cm², 또는 50 내지 1000mJ/cm²에 의한다.

[0198] 또한 전자선레지스트의 전자선 조사는, 예를 들어 전자선 조사장치를 이용하여 조사할 수 있다.

[0199] 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물을 사용하여 형성한 레지스트 하층막을 갖는 레지스트의 현상액으로는, 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, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류, 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 나아가, 상기 알칼리류의 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염, 더욱 바람직하게는 테트라메틸암모늄하이드록시드 및 콜린이다.

[0200] 또한, 본 발명에서는 현상액으로서 유기용제를 이용할 수 있다. 노광 후에 현상액(용제)에 의해 현상이 행해진다. 이로써, 예를 들어 포지티브형 포토레지스트가 사용된 경우는, 노광되지 않는 부분의 포토레지스트가 제거되어, 포토레지스트의 패턴이 형성된다.

[0201] 현상액으로는, 예를 들어, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산아밀, 아세트산이소아밀, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 2-메톡시부틸아세테이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 4-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-에틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노프로필에테르아세테이트, 2-에톡시부틸아세테이트, 4-에톡시부틸아세테이트, 4-프로톡시부틸아세테이트, 2-메톡시펜틸아세테이트, 3-메톡시펜틸아세테이트, 4-메톡시펜틸아세테이트, 2-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시펜틸아세테이트, 3-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 4-메틸-4-메톡시펜틸아세테이트, 프로필렌글리콜디아세테이트, 포름산메틸, 포름산에틸, 포름산부틸, 포름산프로필, 유산에틸, 유산부틸, 유산프로필, 탄산에틸, 탄산프로필, 탄산부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, 피루브산부틸, 아세트아세트산메틸, 아세트아세트산에틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산이소프로필, 2-하이드록시프로피온산메틸, 2-하이드록시프로피온산에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 프로필-3-메톡시프로피오네이트 등을 예로서 들 수 있다. 추가로, 이들 현상액에 계면활성제 등을 첨가할 수도 있다. 현상의 조건으로는, 온도 5 내지 50℃,

시간 10 내지 600초에서 적절히 선택된다.

[0202] 가교 가능한 수지, 및 아미노플라스트 가교제 또는 페노플라스트 가교제를 함유하는 본 발명에 따른 레지스트 하층막 형성 조성물에 이용되는 가교촉매는, 설푼산의 쌍이 되는 염기로서 중용의 pKa를 갖는 화합물을 선택한 점을 특징으로 하는 것이다. 이 가교촉매는, 아미노플라스트 가교제의 부반응(예를 들어, 용제와의 반응)을 방해하기 때문에 보존안정성이 높고, 레지스트 하층막의 경화개시온도가 비교적 낮아도 되기 때문에 승화물의 발생량을 억제할 수 있으며, 가교 가능한 수지로부터 포토레지스트용제에 용출되지 않는 막을 높은 생산성으로 형성할 수 있다.

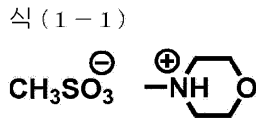
[0203] 실시예

[0204] 다음으로 실시예를 들어 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0205] <합성예 1>

[0206] 메탄설푼산(도쿄화학공업(주)제) 0.20g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 81.69g을 첨가하여 용해시킨 후, 실온하, N-메틸모르폴린(도쿄화학공업(주)제) 0.21g을 첨가하고, 12시간 교반함으로써, 식(1-1)로 표시되는 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액을 얻었다.

[0207] [화학식 24]

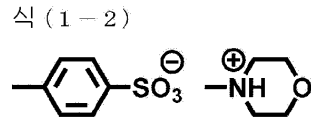


[0208]

[0209] <합성예 2>

[0210] p-톨루엔설푼산일수화물(도쿄화학공업(주)제) 0.20g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 62.94g을 첨가하여 용해시킨 후, 실온하, N-메틸모르폴린(도쿄화학공업(주)제) 0.12g을 첨가하고, 12시간 교반함으로써, 식(1-2)로 표시되는 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액을 얻었다.

[0211] [화학식 25]

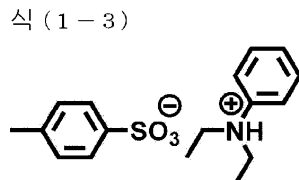


[0212]

[0213] <합성예 3>

[0214] p-톨루엔설푼산일수화물(도쿄화학공업(주)제) 0.20g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 73.94g을 첨가하여 용해시킨 후, 실온하, N,N-디에틸아닐린(도쿄화학공업(주)제) 0.17g을 첨가하고, 12시간 교반함으로써, 식(1-3)으로 표시되는 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액을 얻었다.

[0215] [화학식 26]



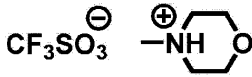
[0216]

[0217] <합성예 4>

[0218] 트리플루오로메탄설푼산(도쿄화학공업(주)제) 0.20g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 66.35g을 첨가하여 용해시킨 후, 실온하, N-메틸모르폴린(도쿄화학공업(주)제) 0.13g을 첨가하고, 12시간 교반함으로써, 식(1-4)로 표시되는 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액을 얻었다.

[0219] [화학식 27]

식 (1-4)



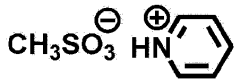
[0220]

[0221] <합성예 5>

[0222] 메탄설폰산(도쿄화학공업(주)제) 0.20g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 72.39g을 첨가하여 용해시킨 후, 실온하, 피리딘(칸토화학(주)제) 0.16g을 첨가하고, 12시간 교반함으로써, 식(1-5)로 표시되는 가교축매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액을 얻었다.

[0223] [화학식 28]

식 (1-5)



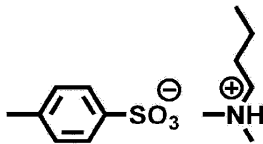
[0224]

[0225] <합성예 6>

[0226] p-톨루엔설폰산일수화물(도쿄화학공업(주)제) 0.20g에 프로필렌글리콜모노메틸에테르 63.19g을 첨가하여 용해시킨 후, 실온하, N,N-디메틸부틸아민(도쿄화학공업(주)제) 0.12g을 첨가하고, 12시간 교반함으로써, 식(1-6)으로 표시되는 가교축매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액을 얻었다.

[0227] [화학식 29]

식 (1-6)



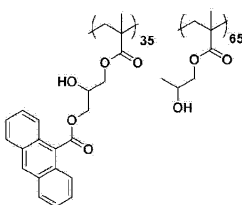
[0228]

[0229] <실시에 1>

[0230] 하기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 합성예 1에서 얻은 가교축매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.32g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.0023g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 28.39g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0231] [화학식 30]

식 (2-1)



[0232]

[0233] <실시에 2>

[0234] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 합성예 2에서 얻은 가교축매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.83g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.0023g을

프로필렌글리콜모노메틸에테르 27.88g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0235] <실시에 3>

[0236] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 합성에 3에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.68g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.0023g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 28.30g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0237] <실시에 4>

[0238] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 합성에 4에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 2.16g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.0023g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 27.55g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0239] <실시에 5>

[0240] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 헥사메톡시메틸멜라민(상품명: MW-390[등록상표] 니칼락, (주)산와케미컬제) 0.058g, 합성에 2에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.83g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 27.88g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

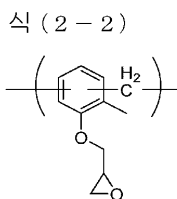
[0241] <실시에 6>

[0242] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 헥사메톡시메틸멜라민(상품명: MW-390[등록상표] 니칼락, (주)산와케미컬제) 0.058g, 합성에 4에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.68g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.0023g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 28.30g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0243] <실시에 7>

[0244] 하기 식(2-2)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 노볼락에폭시 수지(상품명; EOCN-104S, 일본화약(주)제) 0.40g, 합성에 4에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 0.49g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 5.27g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 3.84g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0245] [화학식 31]



[0246]

[0247] <비교예 1>

[0248] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 합성에 5에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.18g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 28.53g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

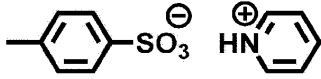
[0249] <비교예 2>

[0250] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리

콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 가교촉매로서 식(1-7)로 나타내는 피리디늄-p-톨루엔설포네이트(미도리화학(주)제) 0.008g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0251] [화학식 32]

식 (1-7)



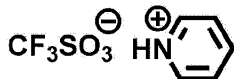
[0252]

[0253] <비교예 3>

[0254] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 가교촉매로서 식(1-8)로 나타내는 피리디늄트리플루오로메탄설포네이트((주)ADEKA제) 0.008g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0255] [화학식 33]

식 (1-8)



[0256]

[0257] <비교예 4>

[0258] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 헥사메톡시메틸멜라민(상품명: MW-390[등록상표] 니칼락, (주)산와케미컬제) 0.058g, 가교촉매로서 식(1-7)로 나타내는 피리디늄-p-톨루엔설포네이트(미도리화학(주)제) 0.008g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0259] <비교예 5>

[0260] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 헥사메톡시메틸멜라민(상품명: MW-390[등록상표] 니칼락, (주)산와케미컬제) 0.058g, 가교촉매로서 식(1-8)로 나타내는 피리디늄트리플루오로메탄설포네이트((주)ADEKA제) 0.008g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 29.70g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0261] <비교예 6>

[0262] 상기 식(2-1)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 아크릴 수지 0.23g, 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴(상품명: POWDER LINK[등록상표] 1174, 일본사이언틱인더스트리즈(주)제) 0.058g, 합성에 6에서 얻은 가교촉매 프로필렌글리콜모노메틸에테르용액 1.83g, 계면활성제로서 메가팍 R-40(DIC(주)제, 상품명) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 27.88g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0263] <비교예 7>

[0264] 상기 식(2-2)로 표시되는 레지스트 하층막 형성 조성물의 노블락에폭시 수지 0.40g, 가교촉매로서 식(1-8)로 나타내는 피리디늄트리플루오로메탄설포네이트((주)ADEKA제) 0.002g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 5.76g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 3.84g에 용해시켜, 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제하였다.

[0265] (포토리소그래피용액의 용출시험)

[0266] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 조제된 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을, 각각, 스피너에 의해, 반도체기판인 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 그 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에 배치하고, 230℃에서 1분간 베이킹하여, 막두께 20nm 내지 30nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이들 레지스트 하층막을, 프로필렌 글리콜모노메틸에테르 70질량% 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 30질량%로 이루어지는 용제에 1분간 침지하고, 침지 전후에서의 도막의 막두께의 변화가 5% 이하인 것을 확인하였다. 이 결과는, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 조제한 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 제작한 도막은, 그 상층에 레지스트 또는 레지스트 하층막을 적층하는 것이 가능함을 나타내고 있다.

[0267] (레지스트 하층막 형성 조성물의 보존안정성 시험)

[0268] 가교제의 보존안정성 시험은, 구체적으로는, 하기 방법에 의해 행하였다. 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5 까지의 샘플을 35℃에서 3주간 보존하고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 가교제의 피크면적(A), 및 변성체의 피크면적(B)으로부터, 각각 가교제의 피크면적 $(A/[A+B] \times 100)$, 및 변성체의 피크면적 $(B/[A+B] \times 100)$ 를 산출하였다. 즉, 변성률이 클수록, 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성속도가 빠른 것을 의미하며, 보존안정성 시험에서는, 변성률이 작은 편이 바람직하다. 한편, 가교제의 피크면적 $(A/[A+B] \times 100)$, 변성체의 피크면적 $(B/[A+B] \times 100)$ 를 표 1, 2에 나타내고, 표 1에서는 가교제로서 테트라메톡시메틸글리콜우릴, 표 2에서는 가교제로서 헥사메톡시메틸멜라민을 이용한 결과를 나타낸다. 또한, 표 1, 2, 3, 4 중의 가교축매 중의 염기의 pKa에 대해서는, 이하의 문헌을 참고로 하였다.

[0269] 참고문헌 1 J.Org.Chem.1960, 25, 2, 290-290

[0270] 참고문헌 2 코타케무니오 감수: “대유기화학별권2, 유기화학상수편람”, p.584(1963), (아사쿠라서점)

[0271] 참고문헌 3 CAN.J.CHEM.VOL.1993, 71

[0272] 참고문헌 4 Tetrahedron Letters 2012, 53, 1830-1832

[0273] [표 1]

표 1: 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 가교제의 변성률의 비교

	가교축매 중의 염기의 pKa	보존안정성 시험 전		보존안정성 시험 후	
		가교제	변성체 [변성률]	가교제	변성체 [변성률]
실시예 1	7.40	91.3	8.7	87.8	12.2
실시예 2	7.40	90.4	9.6	87.8	12.2
실시예 3	6.56	89.7	10.3	77.9	22.1
실시예 4	7.40	90.4	9.6	87.3	12.7
비교예 1	5.25	93.3	6.7	60.3	39.7
비교예 2	5.25	94.4	5.6	61.5	38.5
비교예 3	5.25	94.7	5.3	77.7	22.3

[0274]

[0275] [표 2]

표 2: 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 가교제의 변성률의 비교

	가교축매 중의 염기의 pKa	보존안정성 시험 전		보존안정성 시험 후	
		가교제	변성체 [변성률]	가교제	변성체 [변성률]
실시예 5	7.40	94.3	5.7	86.5	13.5
실시예 6	7.40	99.7	0.3	91.1	8.9
비교예 4	5.25	91.9	8.1	7.4	92.6
비교예 5	5.25	83.4	16.6	10.1	89.9

[0276]

[0277] 표 1로부터, 실시예 1의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률은, 비교예 1의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률보다 낮다. 또한, 실시예 2 내지 3의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률은, 비교예 2의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률보다 낮다. 나아가, 실시예 4의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률은, 비교예 3의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률보다 낮다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 4에서 적용한 가교축매는, 가교제의 변성을 효과적으로 억제할 수

있다. 또한, 표 2로부터, 실시예 5의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률은, 비교예 4의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률보다 낮다. 또한, 실시예 6의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률은, 비교예 5의 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성률보다 낮다. 즉, 실시예 4 내지 5에서 적용한 가교촉매는, 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 종류에 관계없이, 가교제의 변성을 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 6.5~9.5 사이의 pKa를 나타내는 질소함유 염기를 갖는 설포산염은, 6.5 이하의 pKa를 나타내는 질소함유 염기를 갖는 설포산염보다 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성을 효과적으로 억제하는 것이 가능하다.

[0278] (레지스트 하층막 형성 조성물의 보존안정성 시험)

[0279] 에폭시 수지의 보존안정성 시험은, 구체적으로는, 하기 방법에 의해 행하였다. 실시예 7과 비교예 7의 샘플을 35℃에서 3주간 보존하고, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해, 레지스트 하층막 형성용 조성물의 보존안정성 시험 전후에서의 중량평균분자량Mw의 변화가, 5% 이하를 “○”, 6~19%를 “△”, 20% 이상을 “×” 로 하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 즉, 중량평균분자량Mw의 변화가 클수록, 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 에폭시기의 변성속도가 빠른 것을 의미하며, 보존안정성 시험에서는, 중량평균분자량Mw의 변화가 작은 편이 바람직하다.

[0280] [표 3]

표 3

	가교촉매 중의 염기의 pKa	보존안정성 시험 전후에서의 중량평균분자량의 변화
실시예 7	7.40	○
비교예 7	5.25	×

[0281]

[0282] 표 3으로부터, 실시예 7의 레지스트 하층막 형성 조성물의 보존안정성 시험 전후에서의 중량평균분자량의 변화는, 비교예 7의 레지스트 하층막 형성 조성물의 보존안정성 시험 전후에서의 중량평균분자량의 변화보다 낮다. 즉, 실시예 7에서 적용한 가교촉매는, 에폭시 수지의 변성을 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 6.5~9.5 사이의 pKa를 나타내는 질소함유 염기를 갖는 설포산염은, 6.5 이하의 pKa를 나타내는 질소함유 염기를 갖는 설포산염보다 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 에폭시 수지의 변성을 효과적으로 억제하는 것이 가능하다.

[0283] (각 가교촉매를 이용한 레지스트 하층막의 경화개시온도의 비교)

[0284] 실시예 2 및 비교예 6에서 조제된 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물을, 각각, 스피너에 의해, 반도체 기판인 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 그 실리콘 웨이퍼를 핫플레이트 상에 배치하고, 각각, 80℃, 90℃, 100℃에서 1분간 베이킹하여, 막두께 25nm 내지 35nm의 레지스트 하층막을 형성하였다. 이들 레지스트 하층막을, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 70질량% 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 30질량%로 이루어지는 용제에 1분간 침지하고, 침지 전후에서의 도막의 막두께의 변화가 10% 이하를 “○”, 11~89%를 “△”, 90% 이상을 “×” 로 하여, 그 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[0285] [표 4]

표 4: 각 온도에서의 잔막률

레지스트 하층막	가교촉매 중의 염기의 pKa	80℃	90℃	100℃
실시예 2	7.40	×	△	○
비교예 6	10.06	×	×	△

[0286]

[0287] 실시예 2에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 형성한 레지스트 하층막은, 비교예 6에서 조제된 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하여 형성한 레지스트 하층막과 비교하여, 저온도에서 경화가 시작되는 것을 확인하였다.

[0288] (승화물량의 측정)

[0289] 승화물량의 측정은 국제공개 제2007/111147호 팸플릿에 기재되어 있는 승화물량 측정장치를 이용하여 실시하였

다. 우선, 직경 4인치의 실리콘 웨이퍼 기판에, 실시예 2 및 비교예 6에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물을 스핀코터로, 막두께 30nm가 되도록 도포하였다. 레지스트 하층막이 도포된 웨이퍼를 핫플레이트가 일체화된 상기 승화물량 측정장치에 세트하고, 120초간 베이킹하여, 승화물을 QCM(Quartz Crystal Microbalance)센서, 즉 전극이 형성된 수정진동자에 포집하였다. QCM센서는, 수정진동자의 표면(전극)에 승화물이 부착되면 그 질량에 따라 수정진동자의 주파수가 변화하는(내려가는) 성질을 이용하여, 미량의 질량변화를 측정할 수 있다.

[0290] 상세한 측정수준은, 이하와 같다. 승화물량 측정장치의 핫플레이트를 표 5에 기재된 소성온도로 승온하고, 펌프 유량을 $1\text{m}^3/\text{s}$ 로 설정하여, 최초 60초간은 장치안정화를 위해 방치하였다. 그 후 바로, 레지스트 하층막이 피복된 웨이퍼를 슬라이드구로부터 신속하게 핫플레이트에 실고, 60초의 시점에서 180초의 시점(120초간)의 승화물의 포집을 행하였다. 한편, 상기 승화물량 측정장치의 QCM센서와 포집칼때기부분의 접촉이 되는 플로어태치먼트(검출부분)에는 노즐을 부착하지 않고 사용하며, 그 때문에, 센서(수정진동자)와의 거리가 30mm인 챔버유닛의 유로(구경: 32mm)로부터, 기류가 좁혀지는 일 없이 유입된다. 또한, QCM센서에는, 전극으로서 규소와 알루미늄을 주성분으로 하는 재료(AlSi)를 이용하고, 수정진동자의 직경(센서직경)이 14mm, 수정진동자 표면의 전극직경이 5mm, 공진주파수가 9MHz인 것을 이용하였다.

[0291] 얻어진 주파수변화를, 측정에 사용한 수정진동자의 고유값으로부터 그래프로 환산하여, 레지스트 하층막이 도포된 웨이퍼 1매의 승화물량과 시간경과의 관계를 밝혀냈다. 한편, 최초 60초간은 장치안정화를 위해 방치한(웨이퍼를 세트하지 않은) 시간대이며, 웨이퍼를 핫플레이트에 실은 60초의 시점에서 180초의 시점까지의 측정값이 웨이퍼의 승화물량에 관한 측정값이다. 해당 장치로부터 정량한 레지스트 하층막의 승화물량을 승화물량비로서 표 5에 나타낸다. 한편, 승화물량비란 비교예 1의 레지스트 하층막으로부터 발생한 승화물량을 1로 하여 규격화한 값으로 나타낸다.

[0292] [표 5]

표 5: 레지스트 하층막으로부터 발생하는 승화물량

레지스트 하층막	가교축매 중의 염기의 pKa	소성온도	승화물량비
실시예 2	7.40	230°C	0.77
비교예 6	10.06	230°C	1.00

[0293]

[0294] 표 5로부터, 실시예 2의 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 발생하는 승화물량비는, 비교예 6의 레지스트 하층막 형성 조성물로부터 발생하는 승화물량비보다 적다. 즉, 실시예 2에서 적용한 가교축매는, 승화물의 발생량을 효과적으로 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 6.5~9.5 사이의 pKa를 나타내는 질소함유 염기를 갖는 설펜산염은, 9.5 이상의 pKa를 나타내는 질소함유 염기를 갖는 설펜산염보다, 빠르게 레지스트 하층막을 형성할 수 있기 때문에, 승화물 등의 발생을 억제하는 것이 가능하다.

산업상 이용가능성

[0296] 이에 따라, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 가교제의 변성을 억제할 수 있으므로, 보존안정성이 높고, 고품질인 레지스트 하층막 형성 조성물을 제공할 수 있다.