



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2009-0087097  
 (43) 공개일자 2009년08월14일

- |   |  |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/> <i>G03F 7/11</i> (2006.01) <i>C08F 212/32</i> (2006.01)<br/> <i>C08F 226/12</i> (2006.01) <i>C08F 232/08</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7013389<br/>             (22) 출원일자 2007년11월27일<br/>             심사청구일자 없음<br/>             (85) 번역문제출일자 2009년06월26일<br/>             (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/072841<br/>             (87) 국제공개번호 WO 2008/069047<br/>             국제공개일자 2008년06월12일<br/>             (30) 우선권주장<br/>             JP-P-2006-320754 2006년11월28일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/> <b>닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤</b><br/>             일본 도쿄도지요다구 간다니시키쵸 3쵸메 7반지1</p> <p>(72) 발명자<br/> <b>사카구치 타카히로</b><br/>             일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 푸추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 전자재료연구소내<br/> <b>이노모토 토모유키</b><br/>             일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 푸추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 전자재료연구소내<br/> <b>신조 테츠야</b><br/>             일본, 토야마 9392753, 토야마-시, 푸추-마치, 사사쿠라, 635, 닛산 가가쿠 고교 가부시키 가이샤 전자재료연구소내</p> <p>(74) 대리인<br/> <b>특허법인 씨엔에스·로고스</b></p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

**(54) 방향족 축합환을 함유하는 수지를 포함하는 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물**

**(57) 요약**

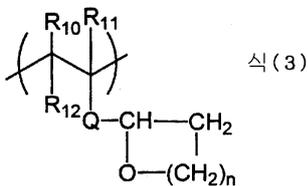
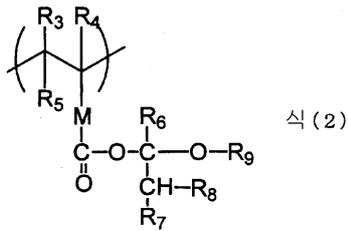
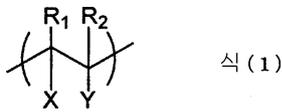
레지스트 패턴의 미세화에 수반되어 현상후에 레지스트 패턴이 붕괴되는 것을 방지하기 위해, 박막 레지스트에 의한 다층막 프로세스에 적용되어 레지스트나 반도체 기판에 비해 작은 드라이 에칭 속도를 가지고, 기판을 가공할 때에 가공 기판에 대하여 충분한 에칭 내성을 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물의 제공한다. 방향족 축합환을 갖는 단위구조, 보호된 카르복실기를 갖는 단위구조, 옥시환을 갖는 단위구조를 함유하는 폴리머를 포함하는 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물, 상기 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 패턴 형성 방법, 및 패턴 형성 방법을 이용한 반도체 장치의 제조 방법이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 식 (1), 식 (2), 및 식 (3):

[화학식 1]



(상기 식 중,

X는 수소원자 또는 방향족 축합환을 나타내고,

Y는 방향족 축합환을 나타내고, X와 Y는 서로 결합하여 축합환을 형성하고 있어도 되고,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고,

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기를 나타내고,

R<sub>9</sub>는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 20의 방향족기를 나타내고, 또한,

R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

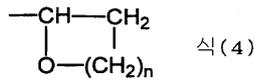
M 및 Q는 각각 직접 결합 또는 연결기를 나타내고,

n은 0 또는 1의 정수를 나타낸다.)로 나타내는 단위구조로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 단위구조를 포함하는 폴리머 또는 그들 폴리머의 조합으로 이루어지고, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율, 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율이 0.3 ≤ a ≤ 0.95, 0.005 ≤ b ≤ 0.7, 0 ≤ c ≤ 0.45인 폴리머를 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 2**

청구항 1에 기재된 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머로서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율 및 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율이 0.305 ≤ a + b ≤ 1, 0.3 ≤ a ≤ 0.95, 0.005 ≤ b ≤ 0.7인 폴리머와, 식 (4):

[화학식 2]

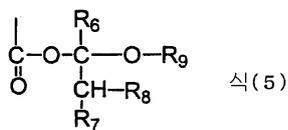


(식 중, n은 0 또는 1의 정수를 나타낸다.)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물을 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 3**

청구항 1에 기재된 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머로서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율이  $0.35 \leq a+c \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.7$ 인 폴리머와, 식 (5):

[화학식 3]



(식 중,

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub>은 각각 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기를 나타내고,

R<sub>9</sub>는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 20의 방향족기를 나타내고, 또한,

R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물을 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 4**

청구항 1에 기재된 식 (1), 식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머로서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율, 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율이  $0.355 \leq a+b+c \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.9$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.65$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.65$ 인 폴리머를 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 5**

제 1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

청구항 1에 기재된 식 (1)로 나타내는 단위구조가, 비닐나프탈렌, 아세나프틸렌, 비닐안트라센, 비닐카바졸, 또는 그들의 유도체로 이루어진 단위구조인 레지스트 하층막 형성 조성물.

**청구항 6**

청구항 1 내지 청구항 5중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체 기판상에 도포하여 소성함으로써 얻어지는 레지스트 하층막.

**청구항 7**

청구항 1 내지 청구항 5중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체 기판상에 도포하여 소성함으로써 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트 패턴의 형성 방법.

**청구항 8**

(1) 반도체 기판에 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 사용하여

- 하층막을 형성하는 공정,
- (2) 상기 하층막상에 레지스트막을 형성하는 공정,
- (3) 광 또는 전자선을 조사하고, 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- (4) 레지스트 패턴에 의해 상기 하층막을 에칭하는 공정, 및,
- (5) 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

**청구항 9**

- (1) 반도체 기판에 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 사용하여 하층막을 형성하는 공정,
- (2) 상기 하층막 상에 하드 마스크를 형성하는 공정,
- (3) 다시, 상기 하드 마스크 상에 레지스트막을 형성하는 공정,
- (4) 광 또는 전자선을 조사하고, 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- (5) 레지스트 패턴에 의해 상기 하드 마스크를 에칭하는 공정,
- (6) 패턴화된 하드 마스크에 의해 상기 하층막을 에칭하는 공정, 및,
- (7) 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

**명세서**

<1>

**기술분야**

<2> 본 발명은 반도체 기판 가공시에 유효한 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물, 그리고 그 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용하는 레지스트 패턴 형성법, 및 반도체 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<3> 종래부터 반도체 장치 제조에 있어서 포토레지스트 조성물을 이용한 리소그래피에 의한 미세 가공이 이루어지고 있다. 상기 미세 가공은 실리콘 웨이퍼 등의 피가공 기판상에 포토레지스트 조성물의 박막을 형성하고, 그 위에 반도체 장치의 패턴이 그려진 마스크 패턴을 통해 자외선 등의 활성 광선을 조사하고 현상하여, 얻어진 포토레지스트 패턴을 보호막으로 이용해 실리콘 웨이퍼 등의 피가공 기판을 에칭 처리하는 가공법이다. 그러나 근래, 반도체 장치의 고집적도화가 진행되면서, 사용되는 활성 광선도 KrF 엑시머 레이저(248nm)에서 ArF 엑시머 레이저(193nm)로 단파장화되는 경향이다. 이에 따라 활성 광선의 기판으로부터의 난반사나 정재파의 영향이 큰 문제가 되어 왔다. 따라서, 포토레지스트와 피가공 기판의 사이에 반사방지막(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)을 마련하는 방법이 널리 검토되게 되었다.

<4> 향후, 레지스트 패턴의 미세화가 진행되면 해상도 문제나 현상후에 레지스트 패턴이 붕괴되는 문제가 발생하므로 레지스트의 박막화가 요망되게 된다. 이로 인해, 기판 가공을 통해 충분한 레지스트 패턴의 막 두께를 얻기 어려우며, 레지스트 패턴 뿐만 아니라 레지스트와 가공하는 반도체 기판과의 사이에 작성되는 레지스트 하층막에도 기판 가공시의 마스크로서의 기능을 갖게 하는 프로세스가 필요하게 되었다. 현재, 이러한 프로세스용 레지스트 하층막으로는, 종래의 고에칭 레이트성(에칭 속도가 빠름) 레지스트 하층막과는 달리, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막, 레지스트에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막 및 반도체 기판에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막이 요구되게 되었다(예를 들어, 특허문헌 1, 특허문헌 2, 특허문헌 3, 특허문헌 4 참조).

<5> 또한, 이러한 레지스트 하층막에는 반사방지능을 부여하는 것도 가능하므로, 종래의 반사방지막의 기능을 겸비할 수 있다.

<6> 한편, 미세한 레지스트 패턴을 얻기 위해, 레지스트 하층막의 드라이 에칭시에 레지스트 패턴과 레지스트 하층막을, 레지스트 현상시의 패턴 폭보다 좁게 하는 프로세스도 사용되기 시작했다. 그리고 이러한 프로세스용 레

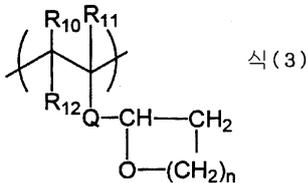
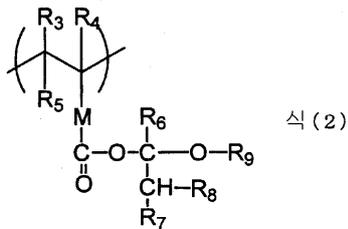
지스트 하층막으로는, 종래의 고에칭 레이트성 반사방지막과는 달리, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 레지스트 하층막이 요구되게 되었다.

- <7> 또한, 이러한 레지스트 하층막에는 반사방지능을 부여하는 것도 가능하므로, 종래의 반사방지막의 기능을 겸비할 수 있다.
- <8> [특허문헌1]일본특개 2002-296789호 공보
- <9> [특허문헌2]일본특개 2004-177668호 공보
- <10> [특허문헌3]일본특개 2004-271838호 공보
- <11> [특허문헌4]일본특개 2005-250434호 공보

**발명의 상세한 설명**

- <12> 본 발명의 목적은, 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하기 위한 레지스트 하층막 형성 조성물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은, 그 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 레지스트층과의 인터믹싱을 일으키지 않고 우수한 레지스트 패턴이 얻어지며, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막, 레지스트에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막 및 반도체 기판에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막을 제공하는 것이다.
- <13> 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 248nm, 193nm, 157nm 파장등의 조사광을 미세 가공에 사용할 때에 기판으로부터의 반사광을 효과적으로 흡수하는 기능을 부여할 수도 있다.
- <14> 또한, 본 발명의 목적은, 레지스트 하층막 형성 조성물을 이용한 레지스트 패턴 형성법을 제공하는 데에 있다.
- <15> 본 발명은 제1 관점으로서, 하기 식 (1), 식 (2), 및 식 (3):

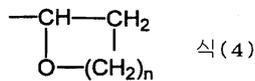
**화학식 1**



- <16>
- <17> (상기 식 중,
- <18> X는 수소원자 또는 방향족 축합환을 나타내고,
- <19> Y는 방향족 축합환을 나타내고, X와 Y는 서로 결합하여 축합환을 형성하고 있어도 되고,
- <20> R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 수소원자, 할로젠원자 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고,
- <21> R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상(鎖狀) 또는 환상(環狀) 알킬기를 나타내고,

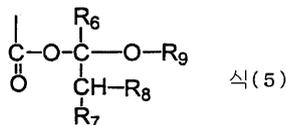
- <22> R<sub>9</sub>는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 20의 방향족기를 나타내고, 또한,
- <23> R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,
- <24> M 및 Q는 각각 직접 결합 또는 연결기를 나타내고,
- <25> n은 0 또는 1의 정수를 나타낸다.)로 나타내는 단위구조로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 단위구조를 포함하는 폴리머 또는 그들 폴리머의 조합으로 이루어지고, 그 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율, 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율이  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.7$ ,  $0 \leq c \leq 0.45$ 인 폴리머를 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물,
- <26> 제2 관점으로서, 제1 관점에 기재된 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머로서, 그 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율 및 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율이  $0.305 \leq a+b \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.7$ 인 폴리머와, 식 (4):

**화학식 2**



- <27>
- <28> (식 중, n은 0 또는 1의 정수를 나타낸다.)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물을 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물,
- <29> 제3 관점으로서, 제1 관점에 기재된 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머로서, 그 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율이  $0.35 \leq a+c \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.7$ 인 폴리머와, 식 (5):

**화학식 3**



- <30>
- <31> (식 중,
- <32> R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub>은 각각 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기를 나타내고,
- <33> R<sub>9</sub>는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 20의 방향족기를 나타내고, 또한,
- <34> R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물을 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물,
- <35> 제4 관점으로서, 제1 관점에 기재된 식 (1), 식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머로서, 그 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율, 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율이  $0.355 \leq a+b+c \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.9$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.65$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.65$ 인 폴리머를 포함하는 반도체 장치 제조의 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물,
- <36> 제5 관점으로서, 제1 관점에 기재된 식 (1)로 나타내는 단위구조가, 비닐나프탈렌, 아세나프틸렌, 비닐안트라센, 비닐카바졸, 또는 그들의 유도체로 이루어진 단위구조인 제1 관점 내지 제4 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물,
- <37> 제6 관점으로서, 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체 기판상

에 도포하여 소성함으로써 얻어지는 레지스트 하층막,

- <38> 제7 관점으로서, 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 반도체 기판상에 도포하여 소성함으로써 하층막을 형성하는 공정을 포함하는 반도체의 제조에 이용되는 레지스트 패턴의 형성 방법,
- <39> 제 8 관점으로서,
- <40> (1) 반도체 기판에 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 사용하여 하층막을 형성하는 공정,
- <41> (2) 상기 하층막상에 레지스트막을 형성하는 공정,
- <42> (3) 광 또는 전자선을 조사하고, 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- <43> (4) 레지스트 패턴에 의해 상기 하층막을 에칭하는 공정, 및,
- <44> (5) 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정,
- <45> 을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법, 및
- <46> 제9 관점으로서,
- <47> (1) 반도체 기판에 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 레지스트 하층막 형성 조성물을 사용하여 하층막을 형성하는 공정,
- <48> (2) 상기 하층막 상에 하드 마스크를 형성하는 공정,
- <49> (3) 다시, 상기 하드 마스크 상에 레지스트막을 형성하는 공정,
- <50> (4) 광 또는 전자선을 조사하고, 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정,
- <51> (5) 레지스트 패턴에 의해 상기 하드 마스크를 에칭하는 공정,
- <52> (6) 패턴화된 하드 마스크에 의해 상기 하층막을 에칭하는 공정, 및,
- <53> (7) 패턴화된 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정,
- <54> 을 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이다.
- <55> 본 발명은, 방향족 축합환을 갖는 폴리머를 포함하는 수지를 이용하여 형성되는 레지스트 하층막, 및 그 레지스트 하층막을 형성하기 위한 레지스트 하층막 형성 조성물에 관한 것이다.
- <56> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해, 레지스트 하층막의 상층부와 인터믹싱을 일으키는 일 없이, 양호한 레지스트 패턴 형상을 형성할 수 있다.
- <57> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 기판으로부터의 반사를 효율적으로 억제하는 기능을 부여할 수도 있고, 노광 광의 반사방지막으로서의 효과를 겸비할 수도 있다.
- <58> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비, 레지스트에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비나 반도체 기판에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 우수한 레지스트 하층막을 제공할 수 있다.
- <59> 레지스트 패턴의 미세화에 수반되어 현상후에 레지스트 패턴이 붕괴되는 것을 방지하기 위해 레지스트의 박막화가 이뤄지고 있다. 그러한 박막 레지스트에는, 레지스트 패턴을 에칭 프로세스로 그 하층막에 전사하고, 그 하층막을 마스크로 하여 기판 가공을 행하는 프로세스나, 레지스트 패턴을 에칭 프로세스로 그 하층막에 전사하고, 다시 하층막에 전사된 패턴을 다른 가스 조성을 이용해 그 하층막에 전사하는 공정을 반복하여, 최종적으로 기판 가공을 행하는 프로세스가 있다. 본 발명의 레지스트 하층막 및 그 형성 조성물은 이 프로세스에 유효하며, 본 발명의 레지스트 하층막을 이용해 기판을 가공하는 경우, 가공 기판(예를 들어, 기판상의 열 산화 규소막, 질화규소막, 폴리실리콘막 등)에 대하여 충분한 에칭 내성을 갖는다.
- <60> 한편, 미세한 레지스트 패턴을 얻기 위해, 레지스트 하층막의 드라이 에칭시에 레지스트 패턴과 레지스트 하층막을 레지스트 현상시의 패턴 폭보다 좁게 하는 프로세스도 사용되기 시작했다. 본 발명의 레지스트 하층막 및 그 형성 조성물은 이 프로세스에도 유효하여, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택성을 갖는 것이다.

- <61> 또한, 본 발명의 레지스트 하층막은, 평탄화 막, 레지스트 하층막, 레지스트층의 오염 방지막, 드라이 에칭 선택성을 갖는 막으로 이용할 수 있으므로, 반도체 제조의 리소그래피 프로세스에 있어서의 레지스트 패턴 형성을 용이하고 정밀도 좋게 행할 수 있다.
- <62> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은, 하드 마스크 기능을 갖는 방향족 축합환을 갖는 단위구조, 가교 형성 기능을 갖는 환상 옥시환(예를 들어, 에폭시환, 옥세탄환)을 갖는 단위구조, 가교 촉매 기능(보호된 카르복실기)을 갖는 단위구조를 포함하고, 바람직하게는 이들 단위구조가 폴리머 중에 있으므로 도포 후의 소성 단계에서 저분자 성분으로서 승화되기 어렵고, 더욱이 폴리머 중에서 각 단위구조가 한정된 부분에 존재하게 되지 않고 막 중에 균일하게 존재할 수 있으므로 하층막으로서 막 전체에 성분의 편재되지 않는다.
- <63> 그 때문에, 이러한 하층막을 이용함으로써 막의 어느 부분이더라도 리소그래피 공정에서의 드라이 에칭 속도나 리소그래피에 의한 패턴 형상이 균일하므로, 양호한 직사각형(矩形)의 리소그래피 패턴을 얻을 수 있다.
- <64> 레지스트 하층막 형성 조성물 중의 저분자 성분이 적고 소성 단계에서 승화되는 물질이 적은 것에 의한 장점은, 승화에 의해 드래프트 챔버 내에 비산(飛散)한 승화물이 덩어리가 되어 기판상에 낙하하여 반도체의 결함(defect)을 발생시키는 원인을 저하시키는 데에 있다.
- <65> 본 발명의 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물은, 폴리머 또는 폴리머와 옥시환을 갖는 화합물 혹은 보호된 카르복실기를 갖는 화합물과 용제를 포함하고, 필요에 따라 계면활성제 등의 첨가제를 포함한다. 이 조성물로부터 용제를 제외한 전체 고형분은 0.1~70질량%, 바람직하게는 1~60질량%이다. 이 전체 고형분 중에, 폴리머(중합체) 또는 폴리머와 옥시환을 갖는 화합물 혹은 보호된 카르복실기를 갖는 화합물이 1~99질량% 포함된다.
- <66> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 이용되는 폴리머는, 중량평균분자량이 100~1000000, 바람직하게는 1000~200000이다.
- <67> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 이용하는 폴리머는 식 (1), 식 (2), 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 단위구조를 포함하는 폴리머 또는 그들 폴리머의 조합으로 이루어진다. 그리고, 그 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율은 0.3 이상, 0.95 이하이고, 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율은 0.005 이상, 0.7 이하이고, 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율은 0 이상, 0.45 이하이다.
- <68> 이 비율로 각 성분을 함유하는 것으로는, 식 (1)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머, 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머, 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머, 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머, 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머, 식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머를 들 수 있다. 이들 폴리머는 각각 이용할 수도 있고, 각 폴리머를 조합하여 폴리머 혼합물로 이용할 수도 있다. 이들 폴리머는, 폴리머 중의 각 단위구조의 함유 비율이 상기 비율을 만족하는 한, 각각 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 폴리머 혼합물로 이용할 수도 있다. 이러한 폴리머 혼합물로는, 예를 들어, 식 (1)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와의 폴리머 혼합물, 식 (1)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와 식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와의 폴리머 혼합물, 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와의 폴리머 혼합물, 식 (1)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와의 폴리머 혼합물, 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와의 폴리머 혼합물을 들 수 있다.
- <69> 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에 이용하는 폴리머는, 식 (1), 식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머를 이용하는 것도 가능하다. 이 경우에, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a), 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 총 수 (a+b+c)의 비율은 0.355 이상, 1.0 이하이고, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율은 0.3이상, 0.9이하이고, 식(2)로 나타내는 단위구조의 수(b)의 비율은 0.005이상, 0.65이하이고, 식(3)으로 나타내는 단위구조수 (c)의 비율은 0.05이상, 0.65이하이다.
- <70> 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물과의 혼합물을 이용할 수 있다. 상기 폴리머는, 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조의 총 수 (a+b)의 비율은

0.305 이상, 1.0 이하이고, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율은 0.3 이상, 0.95 이하이고, 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율은 0.005 이상, 0.7 이하이다.

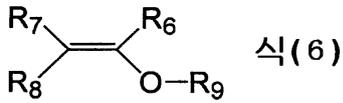
- <71> 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물과의 혼합물인 경우, 이 혼합물을 모노머로 환산했을 때에 전체 모노머 중에 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물은 2 내지 50몰%, 바람직하게는 2 내지 30몰% 포함된다.
- <72> 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물과의 혼합물을 이용할 수 있다. 상기 폴리머는, 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 총 수 (a+c)의 비율은, 0.35 이상, 1.0 이하이고, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율은 0.3 이상, 0.95 이하이고, 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율은 0.05 이상, 0.7 이하이다.
- <73> 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물과의 혼합물인 경우, 이 혼합물을 모노머로 환산했을 때에 전체 모노머 중에 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물은 2~50몰%, 바람직하게는 2~30몰% 포함된다.
- <74> 또한, 상기 폴리머의 합성에는 다른 부가중합성 모노머를 함께 사용할 수 있다. 그러한 부가중합성 모노머로는, 아크릴산에스테르 화합물, 메타크릴산에스테르 화합물, 아크릴아미드 화합물, 메타크릴아미드 화합물, 비닐화합물, 스티렌 화합물, 말레이미드 화합물, 말레산 무수물, 및 아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.
- <75> 아크릴산에스테르 화합물로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 나프틸아크릴레이트, 안트릴아크릴레이트, 안트릴메틸아크릴레이트, 페닐아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 2-히드록시프로필아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 4-히드록시부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, tert-부틸아크릴레이트, 시클로헥실아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 2-메톡시에틸아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트, 2-에톡시에틸아크릴레이트, 테트라히드로푸루푸릴아크릴레이트, 3-메톡시부틸아크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸아크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸아크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸아크릴레이트, 2-메톡시부틸-2-아다만틸아크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 8-에틸-8-트리시클로데실아크릴레이트, 및 5-아크릴로일옥시-6-히드록시노보넨-2-카르복실릭(carboxylic)-6-락톤 등을 들 수 있다.
- <76> 메타크릴산에스테르 화합물로는, 에틸메타크릴레이트, 노르말프로필메타크릴레이트, 노르말펜틸메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트, 나프틸메타크릴레이트, 안트릴메타크릴레이트, 안트릴메틸메타크릴레이트, 페닐메타크릴레이트, 2-페닐에틸메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-히드록시프로필메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리클로로에틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 노르말라우릴메타크릴레이트, 노르말스테아릴메타크릴레이트, 메톡시에틸렌글리콜메타크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 테트라히드로푸루푸릴메타크릴레이트, 이소보르닐메타크릴레이트, tert-부틸메타크릴레이트, 이소스테아릴메타크릴레이트, 노르말부톡시에틸메타크릴레이트, 3-클로로-2-히드록시프로필메타크릴레이트, 2-메틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 2-에틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 2-프로필-2-아다만틸메타크릴레이트, 2-메톡시부틸-2-아다만틸메타크릴레이트, 8-메틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 8-에틸-8-트리시클로데실메타크릴레이트, 5-메타크릴로일옥시-6-히드록시노보넨-2-카르복실릭(carboxylic)-6-락톤, 및 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- <77> 아크릴아미드 화합물로는, 아크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, N-벤질아크릴아미드, N-페닐아크릴아미드, 및 N,N-디메틸아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- <78> 메타크릴산아미드 화합물로는, 메타크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-에틸메타크릴아미드, N-벤질메타크릴아미드, N-페닐메타크릴아미드, 및 N,N-디메틸메타크릴아미드 등을 들 수 있다.
- <79> 비닐 화합물로는, 비닐에테르, 메틸비닐에테르, 벤질비닐에테르, 2-히드록시에틸비닐에테르, 페닐비닐에테르, 및 프로필비닐에테르 등을 들 수 있다.
- <80> 스티렌 화합물로는, 스티렌, 메틸스티렌, 클로로스티렌, 브로모스티렌, 및 히드록시스티렌 등을 들 수 있다.
- <81> 말레이미드 화합물로는, 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드, 및 N-시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다.

- <82> 상기 폴리머의 제조는, 유기용제에 부가중합성 모노머 및 필요에 따라 첨가되는 연쇄 이동제(모노머 질량에 대해 10%이하)를 용해시킨 후, 중합개시제를 첨가하여 중합반응을 행하고, 그 후, 중합정지제를 첨가함으로써 행할 수 있다. 중합개시제의 첨가량은 모노머 질량에 대해 1~10질량%이며, 중합정지제의 첨가량은 0.01~0.2질량%이다. 사용되는 유기용제로는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 유산에틸, 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 및 디메틸포름아미드 등을 들 수 있으며, 연쇄 이동제로는, 도데칸티올 및 도데실티올 등을 들 수 있고, 중합개시제로는, 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스시클로헥산카르보니트릴 등을 들 수 있고, 중합정지제로는 4-메톡시페놀 등을 들 수 있다. 반응온도는 30~100℃, 반응시간은 1~48시간 내에서 적당히 선택된다.
- <83> 식 (1)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머에 있어서, R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>는 각각 수소원자, 할로겐원자, 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기를 나타낸다. 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자를 들 수 있다. 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, i-프로필기를 들 수 있다.
- <84> X는 수소원자 또는 방향족 축합환이고, Y는 방향족 축합환이다. X와 Y는 서로 결합하여 축합환을 형성할 수도 있다. 이 방향족 축합환은 환이 2개 이상 축합된 것이며, 바람직하게는 2~3개의 방향족이 축합된 것이 이용된다.
- <85> 이 방향족 축합환으로는, 예를 들어 벤조피라닐기, 이소벤조피라닐기, 벤조 티에닐기, 퀴놀릴기, 나프티리디닐기, 퀴나졸리닐기, 신놀리닐기(cinnoliny), 나프틸기, 안트릴기, 카바졸기 등에 기초한다. 바람직하게는 나프틸기, 안트릴기, 카바졸기 등에 기초하는 나프탈렌환, 안트라센환, 카바졸환등을 들 수 있다. 또한, 나프탈렌환이 Y 뿐 아니라 X에서도 결합하고, X와 Y가 서로 결합하여 축합환을 형성할 수 있다. 식 (1)로 나타내는 단위구조를 갖는 폴리머는, 예를 들어 비닐나프탈렌, 아세나프틸렌, 비닐안트라센, 비닐카바졸, 또는 이들 유도체를 중합함으로써 얻을 수 있다. 이들 모노머 성분은 조합하여 이용하거나, 폴리머 혼합물로 이용할 수도 있다.
- <86> 식 (2)로 나타내는 단위구조를 갖는 폴리머에 있어서, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> 및 R<sub>5</sub>는 식 (1)의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하다. M으로는, 직접 결합이나 2가 연결기(예를 들어 페닐렌기)를 이용할 수 있다. 예를 들어, 직접 결합으로는 아크릴산에스테르에 기초하는 단위구조를 예시할 수 있다.
- <87> R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, 및 R<sub>8</sub>은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 10의 쇠상 또는 환상 알킬기를 나타내고, R<sub>9</sub>는 쇠상 또는 환상의 탄소원자수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 20의 방향족기를 나타낸다.
- <88> 이들 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, t-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.
- <89> 또한, 방향족기로는, 페닐기, 나프틸기, 안트릴기를 들 수 있다. 이들은 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다. 예를 들어, 페닐기, 4-클로로-페닐기, 나프틸기, 6-브로모-나프틸기, 안트릴기, 4-브로모-안트릴기를 들 수 있다.
- <90> 상기 식 (2)로 나타내는 단위구조에 있어서, R<sub>7</sub>과 R<sub>8</sub>은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다.
- <91> 식 (2)로 나타내는 단위구조를 갖는 폴리머는, (메타)아크릴산과 비닐에테르 화합물을 반응시켜 얻은 보호된 카르복실기를 갖는 아크릴산에스테르를 중합하는 방법, 또는 (메타)아크릴산의 중합체와 비닐에테르 화합물을 반

응시키는 방법에 의해 얻을 수 있다.

<92> 여기서 이용되는 비닐에테르 화합물을 식 (6)로 나타낸다.

**화학식 4**



<93>

<94> 상기 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, 및 R<sub>9</sub>는 식 (2)로 나타내는 단위구조의 예시와 동일하다.

<95> 카르복실기를 갖는 화합물과 비닐에테르 화합물의 반응은, 예를 들어 일본접착학회지 제34권(Vol.34), 352~356 페이지에 기재되어 있는 바와 같이, 인산을 촉매로 하여 실온에서 교반함으로써 행할 수 있다.

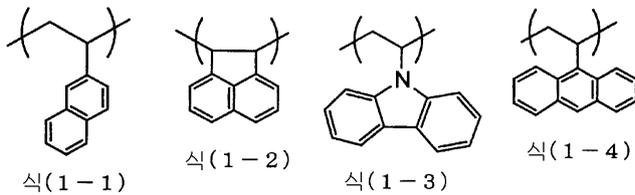
<96> 식 (6)으로 나타내는 비닐에테르 화합물로는, 예를 들어 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, 노르말부틸비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 지방족 비닐에테르 화합물, 페닐비닐에테르, 4-클로로-페닐비닐에테르, 나프틸비닐에테르, 6-브로모-나프틸비닐에테르, 안트릴비닐에테르, 4-브로모-안트릴비닐에테르 등의 방향족 비닐에테르, 2,3-디히드로푸란, 4-메틸-2,3-디히드로푸란, 2,3-디히드로-4H-피란(pyrane) 등의 환상 비닐에테르 화합물을 들 수 있다.

<97> 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 갖는 폴리머에 있어서, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 식 (1)의 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>와 동일하다. Q는 직접 결합이나 2가 연결기를 나타내고, 2가 연결기로는, 예를 들어 페닐렌기, -C(=O)-, -CH<sub>2</sub>-, -NH- 및 -O-로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 조합을 들 수 있다.

<98> 식 (3)에 있어서, n은 0 또는 1의 정수이고, n이 0인 경우는 에폭시환을 나타내고, n이 1인 경우는 옥세탄환을 나타낸다.

<99> (1)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

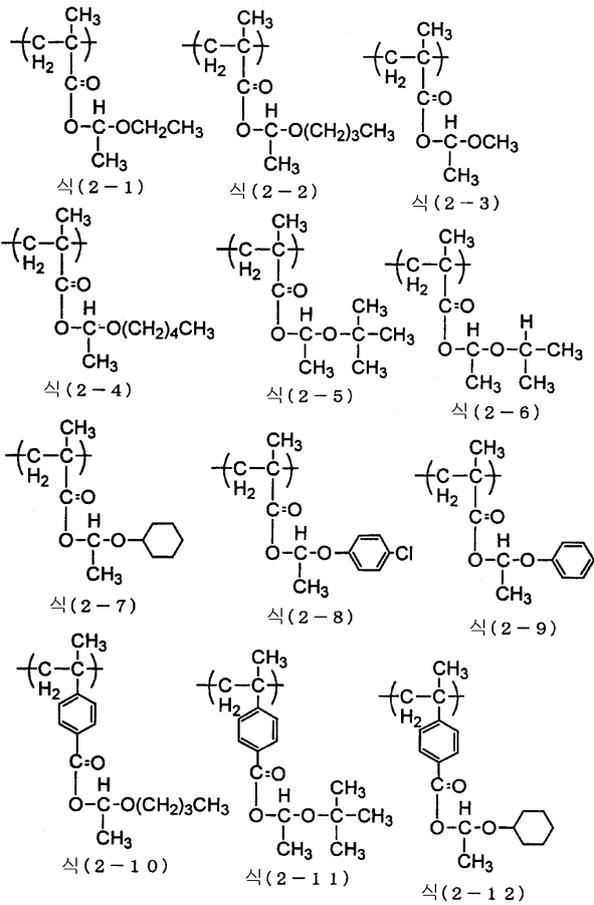
**화학식 5**



<100>

<101> 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

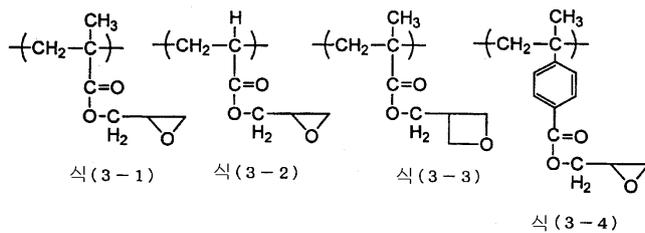
화학식 6



<102>

<103> 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

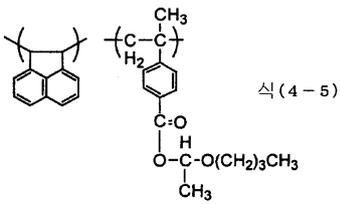
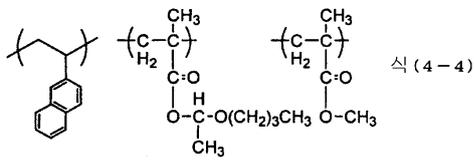
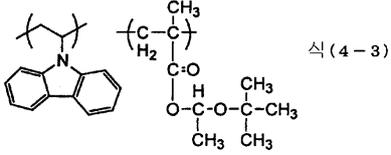
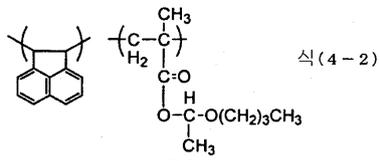
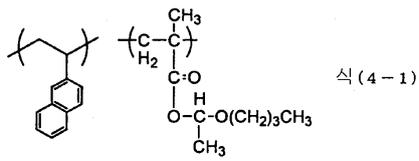
화학식 7



<104>

<105> 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

화학식 8

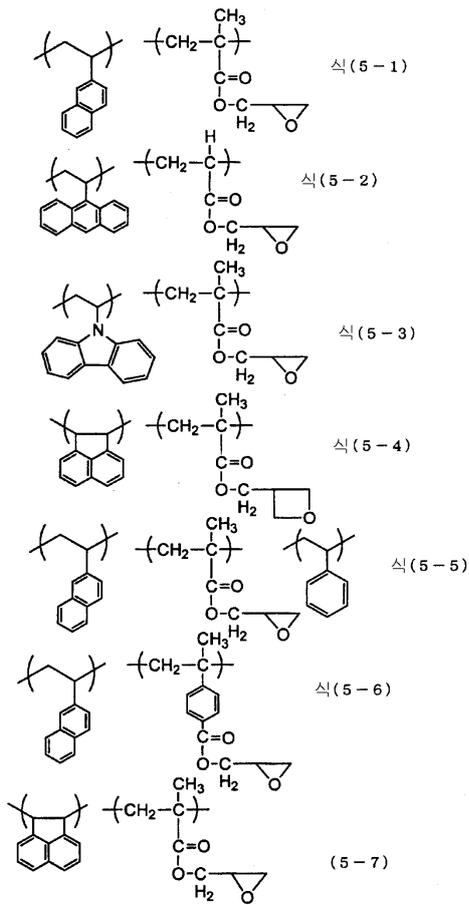


<106>

<107>

식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

화학식 9

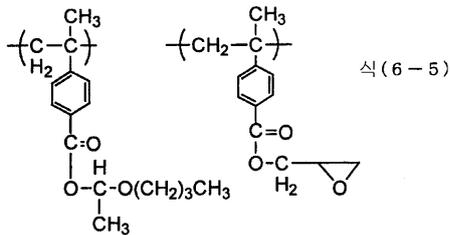
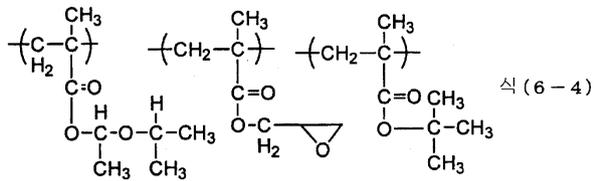
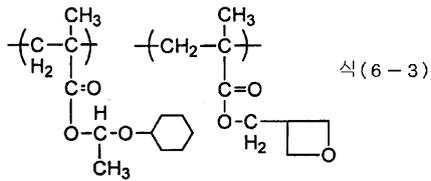
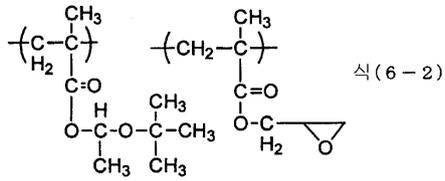
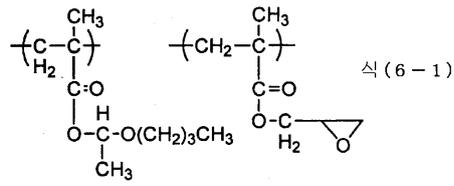


<108>

<109>

식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

화학식 10

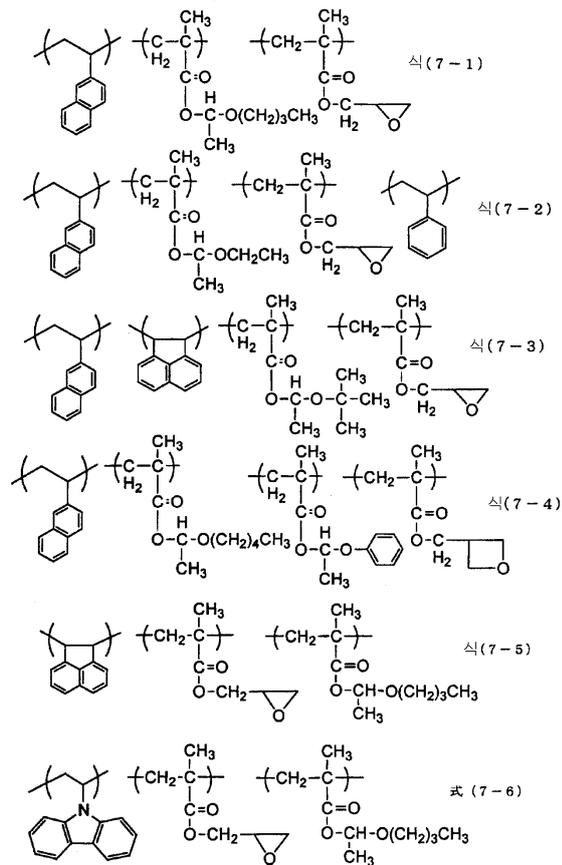


<110>

<111>

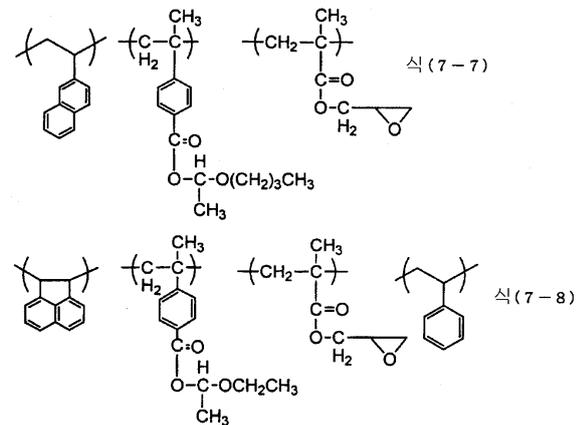
식 (1), 식 (2) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는 예를 들어 이하를 들 수 있다.

화학식 11



<112>

화학식 12



<113>

<114>

본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율 및 식 (2)로 나타내는 단위구조의 수 (b)의 비율은,  $0.305 \leq a+b \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.005 \leq b \leq 0.7$ 이 된다. 또한 이 화합물에서 n은 0 또는 1의 정수를 나타낸다.

<115>

식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물의 비율은, 이들을 모노머 환산했을 때에 전체 모노머 중에 2~50몰%, 바람직하게는 2~30몰%의 비율이며, 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물을 포함한다.

<116>

이러한 화합물로는, 예를 들어, 트리글리시딜-p-아미노페놀, 테트라글리시딜메타자이렌디아민, 테트라글리시딜

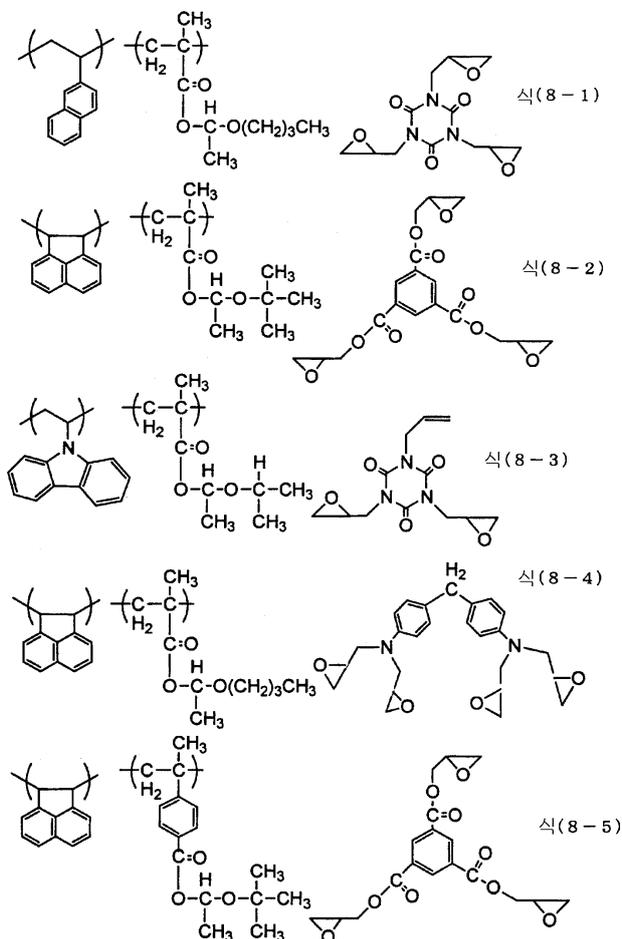
디아미노디페닐메탄, 테트라글리시딜-1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 비스페놀-A-디글리시딜에테르, 비스페놀-S-디글리시딜에테르, 레조르시놀디글리시딜에테르, 프탈산글리시딜에스테르, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 크레졸노볼락폴리글리시딜에테르, 테트라브로모비스페놀-A-디글리시딜에테르, 비스페놀헥사플루오로아세톤디글리시딜에테르, 글리세린트리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨디글리시딜에테르, 트리스-(2,3-에폭시프로필)-이소시아누레이트, 및 모노알릴디글리시딜이소시아누레이트 등의 에폭시기를 갖는 화합물을 들 수 있다.

<117> 또한, 트리스(3-에틸-3-옥세타닐)-p-아미노페놀, 테트라(3-에틸-3-옥세타닐)메타자이렌디아민, 테트라(3-에틸-3-옥세타닐)디아미노디페닐메탄, 트리스-(3-에틸-3-옥세타닐)-이소시아누레이트, 및 모노알릴디(3-에틸-3-옥세타닐)이소시아누레이트 등의 옥세타닐기를 갖는 화합물도 들 수 있다.

<118> 이들 에폭시 화합물 또는 옥세탄 화합물은 가교 결합을 형성하기 위해 분자 내에 2개 이상의 에폭시기 또는 옥세타닐기를 갖는 것이 바람직하다.

<119> 식 (1) 및 식 (2)로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (4)로 나타내는 옥시환을 갖는 화합물을 포함하는 것은, 예를 들어 이하를 들 수 있다.

**화학식 13**



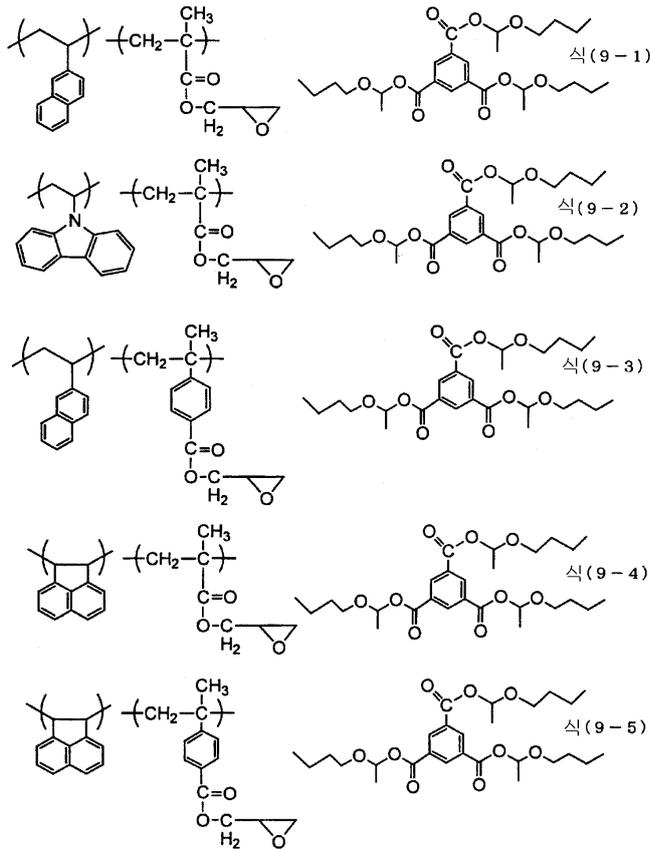
<120>

<121> 본 발명의 레지스트 하층막 형성 조성물은 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머는, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 했을 경우, 식 (1)로 나타내는 단위구조의 수 (a)의 비율 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조의 수 (c)의 비율은,  $0.35 \leq a+c \leq 1$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq c \leq 0.7$ 이 된다.  $R_6$ ,  $R_7$ , 및  $R_8$ 은 각각 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 10의 쇄상 또는 환상 알킬기를 나타내고,  $R_9$ 는 탄소원자수 1 내지 10의 쇄상 또는 환상 알킬기 또는 탄소원자수 6 내지 20의 방향족기를 나타내고,  $R_7$ 과  $R_8$ 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 된다. 이 알킬기로는 상기 서술한 것을 사용할 수 있

다.

- <122> 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물의 비율은, 이들을 모노머 환산했을 때에 전체 모노머 중에 2~50몰%, 바람직하게는 2~30몰%의 비율이며, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물을 포함한다.
- <123> 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물은, 카르복실기를 갖는 화합물에 식 (6)으로 나타내는 비닐 에테르 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- <124> 식 (6)으로 나타내는 비닐에테르 화합물로는, 예를 들어, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, 노르말부틸비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 지방족 비닐에테르 화합물, 페닐비닐에테르, 4-클로로-페닐비닐에테르, 나프틸비닐에테르, 6-브로모-나프틸비닐에테르, 안트릴비닐에테르, 4-브로모-안트릴비닐에테르 등의 방향족 비닐에테르, 2,3-디히드로푸란, 4-메틸-2,3-디히드로푸란, 2,3-디히드로-4H-피란 등의 환상 비닐에테르 화합물을 들 수 있다.
- <125> 식 (6)으로 나타내는 비닐에테르 화합물과 반응시키는 카르복실기를 갖는 화합물로는, 카르복실기를 갖는 화합물이면 특별히 제한은 없다.
- <126> 상기 카르복실기를 갖는 화합물로는, 예를 들어 안식향산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산, 1,2,4-트리멜리트산, 1,3,5-트리멜리트산, 아디핀산, 말레산, 부탄테트라카르본산, 트리스(2-카르복시에틸)이소시아누레이드, 나프탈렌-2-카르본산, 나프탈렌-2,6-디카르본산, 파모익산(Pamoic Acid), 피렌-1-카르본산, 1,6-디브로모-2-히드록시나프탈렌-3-카르본산, 1,1'-비나프탈렌-2,2'-디카르본산, 안트라센-9-카르본산, 안트라센-9,10-디카르본산, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 이타콘산, 글루타르산, 1,2-시클로헥산디카르본산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르본산 등을 들 수 있다. 이들 화합물로부터 제조된 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물의 분자량으로는 200 이상인 것이 바람직하다. 분자량이 이보다 작은 경우에는, 레지스트 하층막 형성을 위한 소성시에 승화된다고 하는 문제를 일으키는 경우가 있다. 분자량은, 예를 들어 200~2000이며, 다른 예로는 400~2000이다. 또한, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물은 강고한 하층막을 형성한다고 하는 관점으로부터, 그 하층막 형성시의 반응 부위인 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 2개 이상 갖는 것이 바람직하다.
- <127> 식 (1) 및 식 (3)으로 나타내는 단위구조를 포함하는 폴리머와, 식 (5)로 나타내는 보호된 카르복실기를 갖는 화합물은, 예를 들어 이하를 들 수 있다.

화학식 14



<128>

<129>

본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물은, 리소그래피 공정에서 상층에 피복되는 레지스트와의 산성도를 일치시키기 위해, 광산 발생제를 첨가할 수 있다. 바람직한 광산 발생제로는, 예를 들어, 비스(4-t-부틸페닐)요오드늄트립루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄트립루오로메탄술포네이트 등의 오늄염계 광산 발생제류, 페닐-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 할로젠 함유 화합물계 광산 발생제류, 벤조인토실레이트, N-히드록시숙신이미드트립루오로메탄술포네이트 등의 술포산계 광산 발생제류 등을 들 수 있다. 상기 광산 발생제의 양은 전체 고형분에 대해 0.2~10질량%, 바람직하게는 0.4~5질량%이다.

<130>

본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료에는, 상기 이외에 필요에 따라 추가로 흡광제, 레올로지 조정제, 접착 보조제, 계면활성제 등을 첨가할 수 있다.

<131>

추가하는 흡광제로는, 예를 들어 「공업용 색소의 기술과 시장」(CMC출판)이나 「염료편람」(유기합성화학협회 편)에 기재된 시판되고 있는 흡광제, 예를 들어, C.I. 디스퍼스 옐로우(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.디스퍼스 오렌지(Disperse Orange) 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72 및 73; C.I.디스퍼스 레드(Disperse Red) 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199 및 210; C.I.디스퍼스 바이올렛(Disperse Violet) 43; C.I.디스퍼스 블루(Disperse Blue) 96; C.I. 형광 증백제(Fluorescent Brightening Agent) 112, 135 및 163; C.I.용매 오렌지(Solvent Orange) 2 및 45; C.I. 용매 레드(Solvent Red) 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 및 49; C.I. 안료 그린(Pigment Green) 10; C.I.안료 브라운(Pigment Brown) 2 등을 호적하게 이용할 수 있다. 상기 흡광제는 통상, 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대해 10질량%이하, 바람직하게는 5질량%이하의 비율로 배합된다.

<132>

레올로지 조정제는, 주로 레지스트 하층막 형성 조성물의 유동성을 향상시키며, 특히 베이킹 공정에 있어서 레지스트 하층막의 막 두께 균일성의 향상이나 홀 내부의 레지스트 하층막 형성 조성물의 충전성을 높이기 위한 목적으로 첨가된다. 구체적인 예로는, 디메틸프탈레이트, 디에틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헥실프탈레이트, 부틸이소데실프탈레이트 등의 프탈산 유도체, 디노르말부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 디이소옥틸아디페이트, 옥틸데실아디페이트 등의 아디판산 유도체, 디노르말부틸말레이트, 디에틸말레이트, 디노닐말

레이트 등의 말레산 유도체, 메틸올레이트, 부틸올레이트, 테트라히드로푸루푸릴올레이트 등의 올레인산 유도체, 또는 노르말부틸스테아레이트, 글리세릴스테아레이트 등의 스테아린산 유도체를 들 수 있다. 이들 레올로지 조정제는, 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대해 통상 30질량%미만의 비율로 배합된다.

<133> 접착 보조제는, 주로 기관 혹은 레지스트와 레지스트 하층막 형성 조성물의 밀착성을 향상시키고, 특히 현상에 있어서 레지스트가 박리되지 않도록 하기 위한 목적으로 첨가된다. 구체적인 예로는, 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,  $\gamma$ -클로로프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란 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 접착 보조제는, 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대해 통상 5질량%미만, 바람직하게는 2질량%미만의 비율로 배합된다.

<134> 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료에는, 핀홀이나 스트리이션(striation) 등의 발생이 없고, 표면 얼룩에 대한 도포성을 한층 향상시키기 위해 계면활성제를 배합할 수 있다. 계면활성제로는, 예를 들어 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌블록코폴리머류, 솔비탄모노라우레이트, 솔비탄모노팔미테이트, 솔비탄모노스테아레이트, 솔비탄모노올레이트, 솔비탄트리올레이트, 솔비탄트리스테아레이트 등의 솔비탄지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌솔비탄트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌솔비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 에프톱 EF301, EF303, EF352((주) 토케무 프로덕트제, 상품명), 메가팍 F171, F173, R-30(다이넛폰잉키(주)제, 상품명), 플로라드 FC430, FC431(스미토모 쓰리엠(주)제, 상품명), 아사히 가드 AG710, 사프론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히 가라스(주)제, 상품명) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산폴리머 KP341(신에쓰카가꾸교(주)제) 등을 들 수 있다.

<135> 이들 계면활성제의 배합량은 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료의 전체 고형분에 대해 통상 2.0질량%이하, 바람직하게는 1.0질량%이하이다. 이들 계면활성제는 단독으로 첨가해도 되고, 또한 2종 이상을 조합하여 첨가할 수도 있다.

<136> 본 발명에 있어서, 상기 폴리머 및 가교제 성분, 가교 촉매 등을 용해시키는 용제로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 톨루엔, 자이렌, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로헥사논, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 유산에틸, 유산부틸 등을 이용할 수 있다. 이들 유기용제는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

<137> 또한, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 고비점 용제를 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 용제 중에서 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 유산에틸, 유산부틸, 및 시클로헥사논 등이 레벨링성 향상에 바람직하다.

<138> 본 발명에 이용되는 레지스트는 포토레지스트 또는 전자선 레지스트이다.

<139> 본 발명에 있어서의 리소그래피용 레지스트 하층막의 상부에 도포되는 포토레지스트로는, 네가형과 포지형 모두 사용할 수 있으며, 노블락수지와 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산에스테르로 이루어진 포지형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리 용해 속도를 상승시키는 기를 갖는 바인더와 광산 발생제로 이루어진 화학 증폭형 포토레지스트, 알칼리 가용성 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리 용해 속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산 발생제로 이루어진 화학 증폭형 포토레지스트, 산에 의해 분해되어 알칼리 용해속도를 상승시키는

기를 갖는 바인더와 산에 의해 분해되어 포토레지스트의 알칼리 용해속도를 상승시키는 저분자 화합물과 광산 발생제로 이루어진 화학 증폭형 포토레지스트, 골격에 Si 원자를 갖는 포토레지스트 등이 있으며, 예를 들어, 롬앤드하스사제의 상품명 APEX-E를 들 수 있다.

<140> 또한 본 발명에 있어서의 리소그래피용 레지스트 하층막의 상부에 도포되는 전자선 레지스트로는, 예를 들어 주쇄에 Si-Si 결합을 포함하고 말단에 방향족 환을 포함하는 수지와 전자선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제로 이루어진 조성물, 또는 수산기가 N-카르복시아민을 포함하는 유기기로 치환된 폴리(p-히드록시스티렌)과 전자선의 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제로 이루어진 조성물 등을 들 수 있다. 후자의 전자선 레지스트 조성물은, 전자선 조사에 의해 산 발생제로부터 생긴 산이 폴리머 측쇄의 N-카르복시아미늄시기와 반응해, 폴리머 측쇄가 수산기로 분해되어 알칼리 가용성을 나타내므로, 알칼리 현상액에 용해시켜 레지스트 패턴을 형성하는 것이다. 이 전자선 조사에 의해 산을 발생하는 산 발생제로는, 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 유기화합물, 트리페닐술포늄염, 디페닐요오드늄염 등의 오늄염, 니트로벤질 토실레이트, 디니트로벤질토실레이트 등의 술포산에스테르를 들 수 있다.

<141> 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료를 사용하여 형성한 레지스트 하층막을 갖는 레지스트의 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리류, 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1 아민류, 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2 아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3 아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리류 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류 수용액에 이소프로필알코올 등의 알코올류, 비이온계 등의 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 이들 중 바람직한 현상액은 제4급 암모늄염이며, 보다 바람직하게는 테트라메틸암모늄히드록시드 및 콜린이다.

<142> 다음으로, 본 발명의 레지스트 패턴 형성법에 대해 설명하면, 정밀 집적회로 소자의 제조에 사용되는 기판(예를 들어 실리콘/이산화실리콘 피복, 유리기판, ITO 기판 등의 투명기판)상에 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법에 의해 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포한 후, 베이킹하고 경화시켜 도포형 하층막을 작성한다. 여기서, 레지스트 하층막의 막 두께로는 0.01~3.0 $\mu$ m이 바람직하다. 또한 도포 후 베이킹 하는 조건으로는 80~350 $^{\circ}$ C에서 0.5~120분간이다. 그 후 레지스트 하층막 상에 직접, 또는 필요에 따라 1층 내지 수층의 도막 재료를 도포형 하층막 상에 성막한 후에, 레지스트를 도포하고, 소정의 마스크를 통해 광 또는 전자선을 조사하여 현상, 린스, 건조함으로써 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다. 필요에 따라 광 또는 전자선을 조사한 후 가열(PEB: Post Exposure Bake)를 행할 수도 있다. 그리고, 레지스트가 상기 공정에 의해 현상 제거된 부분의 레지스트 하층막을 드라이 에칭에 의해 제거하여, 원하는 패턴을 기판상에 형성할 수 있다.

<143> 상기 포토레지스트의 노광 광은, 근자외선, 원자외선, 또는 극외 자외선(예를 들어, EUV) 등의 화학선이고, 예를 들어 파장 248nm(KrF 레이저 광), 193nm(ArF 레이저 광), 157nm(F<sub>2</sub> 레이저 광)등의 광이 이용된다. 광조사에는, 광산 발생제로부터 산을 발생시킬 수 있는 방법이면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 노광량 1~2000mJ/cm<sup>2</sup>, 또는 10~1500mJ/cm<sup>2</sup>, 또는 50~1000mJ/cm<sup>2</sup>에 의한다.

<144> 또한 전자선 레지스트의 전자선 조사는, 예를 들어 전자선 조사 장치를 이용해 조사할 수 있다.

<145> 본 발명에서는, 반도체 기판에 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 상기 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 하층막상에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선을 조사하고, 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 레지스트 패턴에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정을 거쳐 반도체 장치를 제조할 수 있다.

<146> 향후, 레지스트 패턴의 미세화가 진행되면, 해상도 문제나 현상후에 레지스트 패턴이 붕괴되는 문제가 생기므로, 레지스트의 박막화가 요망된다. 이로 인해 기판 가공을 통해 충분한 레지스트 패턴 막 두께를 얻기 어려워, 레지스트 패턴 뿐 아니라 레지스트와 가공하는 반도체 기판과의 사이에 작성되는 레지스트 하층막에도 기판 가공시의 마스크로서의 기능을 갖게 하는 프로세스가 필요하게 되었다. 이러한 프로세스용 레지스트 하층막으로서 종래의 고에칭 레이트성 레지스트 하층막과는 달리, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막, 레지스트에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막이나 반도체 기판에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막이 요구되게 되었다. 또한, 이러한 레지스트 하층막에 반사방지능을 부여하는 것도 가능하므로, 종래의 반사방

지막 기능을 겸비할 수 있다.

- <147> 한편, 미세한 레지스트 패턴을 얻기 위해, 레지스트 하층막의 드라이 에칭시에 레지스트 패턴과 레지스트 하층막을 레지스트 현상시의 패턴 폭보다 좁게 하는 프로세스도 사용되기 시작했다. 이러한 프로세스용 레지스트 하층막으로서, 종래의 고에칭 레이트성 반사방지막과는 달리 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 레지스트 하층막이 요구되게 되었다. 또한, 이러한 레지스트 하층막에는 반사방지능을 부여하는 것도 가능하므로, 종래의 반사방지막의 기능을 겸비할 수 있다.
- <148> 본 발명에서는 기판상에 본 발명의 레지스트 하층막을 성막한 후, 레지스트 하층막상에 직접, 또는 필요에 따라 1층 내지 수층의 도막 재료를 레지스트 하층막상에 성막한 후, 레지스트를 도포할 수 있다. 이에 따라 레지스트 패턴 폭이 좁아져, 패턴의 붕괴를 막기 위해 레지스트를 얇게 피복한 경우에도 적절한 에칭 가스를 선택함으로써 기판의 가공이 가능하게 된다.
- <149> 즉, 반도체 기판에 레지스트 하층막 형성 조성물에 의해 상기 레지스트 하층막을 형성하는 공정, 상기 레지스트 하층막상에 규소 성분 등을 함유하는 도막 재료에 의한 하드 마스크를 형성하는 공정, 다시 상기 하드 마스크상에 레지스트막을 형성하는 공정, 광 또는 전자선을 조사하고, 현상함으로써 레지스트 패턴을 형성하는 공정, 레지스트 패턴에 의해 하드 마스크를 에칭하는 공정, 패턴화된 하드 마스크에 의해 상기 레지스트 하층막을 에칭하는 공정, 및 패턴화된 레지스트 하층막에 의해 반도체 기판을 가공하는 공정을 거쳐 반도체 장치를 제조할 수 있다.
- <150> 본 발명의 방향족 축합환을 함유하는 폴리머를 포함하는 리소그래피용 레지스트 하층막은, 이들 요구를 만족시키는 적당한 드라이 에칭 속도를 얻을 수 있다는 특성을 갖고 있다.
- <151> 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물은, 반사방지막으로서의 효과를 고려한 경우, 광흡수 부위가 골격에 포함되어 있으므로 가열건조시에 포토레지스트 중으로의 확산물이 없고, 또한, 광흡수 부위는 충분한 큰 흡광능을 갖고 있으므로 반사광 방지 효과가 높다.
- <152> 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 형성 조성물에는, 열 안정성이 높고, 소성시에 분해물에 의한 상층막으로의 오염을 방지하고, 또한, 소성 공정의 온도 마진에 여유를 갖게 할 수 있는 것이다.
- <153> 또한, 본 발명의 리소그래피용 레지스트 하층막 재료는, 공정조건에 따라서는, 광의 반사를 방지하는 기능과, 나아가 기판과 포토레지스트의 상호작용을 방지 혹은 포토레지스트에 이용되는 재료 또는 포토레지스트로의 노광시에 생성되는 물질이 기판에 끼치는 악작용을 막는 기능을 갖는 막으로서 사용 가능하다.

### 실시예

- <154> (합성예 1)
- <155> 2-비닐나프탈렌 30g, 글리시딜메타크릴레이트 3.5g, 1-부톡시에틸메타크릴레이트 4.5g을 시클로헥사논 112g에 용해시킨 후, 플라스크 내를 질소로 치환하여 60℃까지 승온시켰다. 승온 후, 시클로헥사논 48g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 1.9g을 질소 가압하에 첨가하여 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 메탄올에 투입해서 폴리머를 재침전하고 가열 건조시켜 식 (7-1)로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw12000(폴리스티렌 환산)이었다. 식 (7-1)에 있어서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 할 때 2-비닐나프탈렌을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.8, 글리시딜메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1, 1-부톡시에틸메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1이었다.
- <156> (합성예 2)
- <157> 2-비닐나프탈렌 20g, 스티렌 8.1g, 글리시딜메타크릴레이트 3.7g, 1-에톡시에틸메타크릴레이트 4.1g을 시클로헥사논 106g에 용해시킨 후, 플라스크 내를 질소로 치환하여 60℃까지 승온시켰다. 승온 후, 시클로헥사논 45g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 1.8g을 질소 가압하에 첨가하여 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후 메탄올에 투입해서 폴리머를 재침전하고 가열 건조시켜 식 (7-2)로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw11000(폴리스티렌 환산)이었다.
- <158> 식 (7-2)에 있어서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 할 때, 2-비닐나프탈렌을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.5, 스티렌을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.3, 글리시딜메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1, 1-에톡시에틸메타크릴레이트를 포함하는 단위구조

조(수)가 차지하는 비율은 0.1이었다.

<159> (합성예 3)

<160> 아세나프틸렌 30g, 1-부톡시에틸메타크릴레이트 9.2g을 시클로헥산은 115g에 용해시킨 후, 플라스크 내를 질소로 치환하여 60℃까지 승온시켰다. 승온 후, 시클로헥산은 49g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 2.0g을 질소가압하에 첨가하여 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후 메탄올에 투입해서 폴리머를 재침전하고 가열 건조시켜 식 (4-2)로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw10000(폴리스티렌 환산)이었다.

<161> 식 (4-2)에 있어서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 할 때, 아세나프틸렌을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.8, 1-부톡시에틸메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.2였다.

<162> (합성예 4)

<163> N-비닐카바졸 30g, 글리시딜메타크릴레이트 9.5g을 시클로헥산은 116g에 용해시킨 후, 플라스크 내를 질소로 치환하여 60℃까지 승온시켰다. 승온 후, 시클로헥산은 49g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 2.0g을 질소가압하에 첨가하여 60℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 메탄올에 투입해서 폴리머를 재침전하고 가열 건조시켜 식 (5-3)으로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw10000(폴리스티렌 환산)이었다.

<164> 식 (5-3)에 있어서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 할 때, N-비닐카바졸을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.7, 글리시딜메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.3이었다.

<165> (합성예 5)

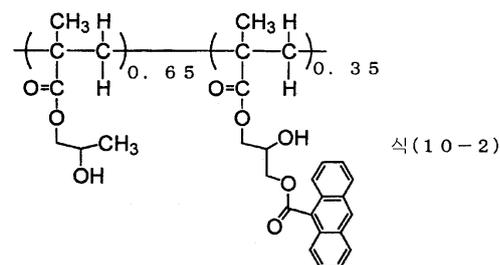
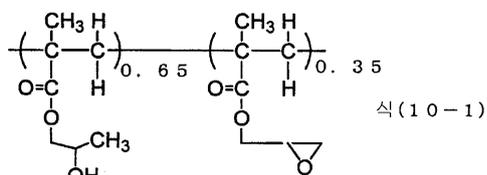
<166> 메틸에틸케톤 13.6g에, 1,3,5-벤젠카르본산(트리메스산(trimesic acid), 와코준야쿠고교(주)제) 5.00g과 노르말부틸비닐에테르 8.58g을 용해시키고, 촉매로서 인산 0.014g을 첨가하여 질소 분위기하에서, 80℃에서 8시간 동안 교반했다. 얻어진 화합물을 증류 건조시켜, 보호된 카르복실기를 갖는 화합물인 1,3,5-벤젠트리카르본산트리스(1-부톡시에틸)에스테르를 얻었다.

<167> (합성예 6)

<168> 2-히드록시프로필메타크릴레이트 39g, 글리시딜메타크릴레이트 21g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 211g에 용해시킨 후, 플라스크 내를 질소로 치환하여 70℃까지 승온시켰다. 승온 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 30g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 0.6g을 질소가압하에 첨가하여 70℃에서 24시간 동안 반응시켜, 식 (10-1)로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw50000(폴리스티렌 환산)이었다.

<169> 식 (10-1)로 나타내는 폴리머 20g을 갖는 용액 100g에, 9-안트라센카르본산 10g과 벤질트리에틸암모늄클로라이드 0.3g을 첨가하여 가열 환류하면서 24시간 동안 반응시켜 식 (10-2)로 나타내는 폴리머를 얻었다.

**화학식 15**

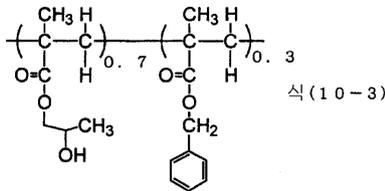


<170>

<171> (합성예 7)

<172> 히드록시프로필메타크릴레이트 13.2g과 벤질메타크릴레이트 6.9g을 테트라히드로푸란 71g에 용해시킨 후, 플라스크 내를 질소로 치환하여 70℃까지 승온시켰다. 승온 후, 테트라히드로푸란 10g에 용해한 아조비스이소부티로니트릴 0.2g을 질소 가압하에 첨가하여 70℃에서 24시간 동안 반응시켜 식 (10-3)으로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw70000(폴리스티렌 환산)이었다.

**화학식 16**



<173>

<174> (합성예 8)

<175> 아세나프틸렌 40g, 글리시딜메타크릴레이트 4.7g, 1-부톡시에틸메타크릴레이트 6.1g, 디메틸-2,2'-아조비스이소부틸레이트 1.0g을 2-부타논 36g에 용해시키고, 질소 가압하에 가열하여 비등시킨 2-부타논 85g에 4시간에 걸쳐 적하시켰다. 적하 후, 반응 용액을 가열하여 비등시키면서 15시간 반응시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후, 메탄올에 투입해서 폴리머를 재침전하고 가열 건조시켜 식 (7-5)로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw9600(폴리스티렌 환산)이었다.

<176> 식 (7-5)에 있어서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 할 때 아세나프틸렌을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.8, 글리시딜메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1, 1-부톡시에틸메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1이었다.

<177> (합성예 9)

<178> N-비닐카바졸 70g, 글리시딜메타크릴레이트 6.4g, 1-부톡시에틸메타크릴레이트 8.4g, 디메틸-2,2'-아조비스이소부틸레이트 4.2g을 2-부타논 71g에 용해시키고, 질소 가압하에 가열하여 비등시킨 2-부타논 285.5g에 4시간에 걸쳐 적하시켰다. 적하 후, 반응 용액을 가열하여 비등시키면서 9시간 동안 반응시켰다. 반응 용액을 냉각시킨 후 메탄올에 투입해서 폴리머를 재침전하고 가열 건조시켜 식 (7-6)로 나타내는 폴리머를 얻었다. 얻어진 폴리머의 중량평균분자량은 Mw8100(폴리스티렌 환산)이었다.

<179> 식 (7-6)에 있어서, 상기 폴리머를 구성하는 모든 단위구조의 총 수를 1.0으로 할 때 N-비닐카바졸을 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.8, 글리시딜메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1, 1-부톡시에틸메타크릴레이트를 포함하는 단위구조(수)가 차지하는 비율은 0.1이었다.

<180> [실시예 1]

<181> 상기 합성예 1에서 얻은 식 (7-1)로 나타내는 폴리머 5g에, 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이넛폰잉키카가쿠(주)제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥산은 23g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 23g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<182> [실시예 2]

<183> 상기 합성예 2에서 얻은 식 (7-2)로 나타내는 폴리머 5g에, 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이넛폰잉키카가쿠(주)제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥산은 23g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 23g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05μm의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<184> [실시예 3]

<185> 상기 합성예 3에서 얻은 식 (4-2)로 나타내는 폴리머 5g에, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 0.75g을 첨가해

식 (8-4)로 나타내는 혼합물을 얻고, 다시 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이닛폰잉키카가쿠(주) 제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥사는 26g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 26g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<186> [실시에 4]

<187> 상기 합성에 4에서 얻은 식 (5-3)으로 나타내는 폴리머 5g에, 상기 합성에 5에서 얻은 1,3,5-벤젠트리카르본산 트리스(1-부톡시에틸)에스테르 1.0g을 첨가해 식 (9-2)로 나타내는 혼합물을 얻었다. 다시, 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이닛폰잉키카가쿠(주) 제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥사는 27g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 27g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<188> [실시에 5]

<189> 상기 합성에 3에서 얻은 식 (4-2)로 나타내는 폴리머 3g에, 상기 합성에 4에서 얻은 식 (5-3)으로 나타내는 폴리머 3g 및 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이닛폰잉키카가쿠(주)제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥사는 27g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 27g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<190> [실시에 6]

<191> 상기 합성에 8에서 얻은 식 (7-5)로 나타내는 폴리머 5g에, 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이닛폰잉키카가쿠(주)제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥사는 41g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 10g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<192> [실시에 7]

<193> 상기 합성에 9에서 얻은 식 (7-6)로 나타내는 폴리머 5g에, 계면활성제로서 메가팍 R-30(다이닛폰잉키카가쿠(주)제, 상품명) 0.03g을 혼합하고, 시클로헥사는 21g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 5g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<194> (비교예 1)

<195> 상기 합성에 6에서 얻은 식 (10-2)로 나타내는 폴리머 2g을 갖는 프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액 10g에 테트라메톡시메틸글리콜우릴 0.5g과 p-톨루엔술폰산 0.02g을 혼합하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 37.3g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트 19.4g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<196> (비교예 2)

<197> 상기 합성에 7에서 얻은 식 (10-3)으로 나타내는 폴리머 2g을 갖는 테트라히드로푸란용액 10g에 헥사메톡시메틸 올멜라민 0.5g과 p-톨루엔술폰산 0.05g을 혼합하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 39.5g에 용해시켜 용액으로 했다. 그 후, 공경 0.10 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하고, 다시 공경 0.05 $\mu$ m의 폴리에틸렌제 마이크로필터를 이용해 여과하여 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 조제했다.

<198> (광학 파라미터의 측정)

<199> 실시예 1~7에서 조제한 레지스트 하층막 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 240 $^{\circ}$ C에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.25 $\mu$ m)을 형성했다. 또한, 비교예 1, 2에서 조제한 레지스트 하층막 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 205 $^{\circ}$ C에서 1분간 가

열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.06 $\mu$ m)을 형성했다. 그리고 이들 레지스트 하층막을 분광 엘립소미터를 이용해 파장 248nm 및 파장 193nm에서의 굴절률(n값) 및 광학흡광계수(k값, 감쇠계수라고도 함)를 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1] 굴절률 n과 광학흡광계수 k

	굴절률 n (파장 248nm)	광학흡광계수 k (파장 248nm)	굴절률 n (파장 193nm)	광학흡광계수 k (파장 193nm)
실시예1	2.20	0.17	1.27	0.22
실시예2	2.07	0.10	1.45	0.41
실시예3	2.02	0.21	1.48	0.30
실시예4	1.88	0.40	1.55	0.35
실시예5	2.02	0.36	1.51	0.26
실시예6	2.15	0.24	1.47	0.25
실시예7	1.90	0.46	1.54	0.29
비교예1	1.47	0.47		
비교예2			1.82	0.34

- <202>
- <203> (포토리지스트 용제로의 용출 시험)
- <204> 실시예 1~7에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 240℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.25 $\mu$ m)을 형성했다. 또한, 비교예 1, 2에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 205℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.06 $\mu$ m)을 형성했다. 상기 레지스트 하층막을 레지스트에 사용하는 용제, 예를 들어 유산에틸, 그리고 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥사논에 침지하여, 그 용제에 용해되지 않는 것을 확인하였다.
- <205> (포토리지스트와의 인터믹싱 시험)
- <206> 실시예 1~7에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 240℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.25 $\mu$ m)을 형성했다. 또한, 비교예 1, 2에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 205℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.06 $\mu$ m)을 형성했다. 이 리소그래피용 레지스트 하층막의 상층에, 시판되고 있는 포토레지스트 용액(쉬플리사 제, 상품명 UV113 등)을 스피너를 이용해 도포했다. 핫플레이트 상에서 120℃에서 1분간 가열하고, 포토레지스트를 노광시킨 후, 노광 후 115℃에서 1분간 가열했다. 포토레지스트를 현상시킨 후, 레지스트 하층막의 막 두께를 측정하여 실시예 1~7에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액 및 비교예 1, 2에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액으로부터 얻은 레지스트 하층막과 포토레지스트층과의 인터믹싱이 일어나지 않는 것을 확인했다.
- <207> (드라이 에칭 속도의 측정)
- <208> 드라이 에칭 속도의 측정에 이용한 동판화공(etcher) 및 에칭 가스는 이하의 것을 이용했다.
- <209> ES401(니혼사이엔티픽(주) 제):CF<sub>4</sub>
- <210> RIE-10NR(삼코 제):C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar, CHF<sub>3</sub>/Ar
- <211> TCP9400(램 리서치 제):Cl<sub>2</sub>
- <212> 실시예 1~7에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 240℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.25 $\mu$ m)을 형성했다. 또한, 비교예 1, 2에서 조제한 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 핫플레이트 상에서 205℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막(막 두께 0.10 $\mu$ m)을 형성했다. 에칭 가스로서 CF<sub>4</sub> 가스를 사용하여 드라이 에칭 속도를 측정했다.

<213> 또한, 마찬가지로 포토레지스트 용액(쉬플리사 제, 상품명 UV113)을 스피너를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도막을 형성했다. 에칭 가스로서 CF<sub>4</sub> 가스를 사용하여 드라이 에칭 속도를 측정하고, 실시예 1~7 및 비교예 1, 2의 레지스트 하층막의 드라이 에칭 속도와 비교했다. 그 결과를 표 2에 나타낸다. 속도비 (1)은(레지스트 하층막)/(레지스트)의 드라이 에칭 속도비이다.

<214> 또한, 반도체 기판상의 피가공막으로서 SiO<sub>2</sub>막, SiN막, Poly-Si막을 이용했다. 반도체 기판상의 SiO<sub>2</sub>막에는 에칭 가스로서 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar 가스를 이용해 드라이 에칭 속도를 측정하는 한편, 실리콘 웨이퍼 상에 작성한 레지스트 하층막을 마찬가지로 에칭 가스로서 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar가스를 이용해 드라이 에칭 속도를 측정해, 그 속도비를 표 2에 나타냈다. 속도비 (2)는 (SiO<sub>2</sub>)/(레지스트 하층막)의 드라이 에칭 속도비이다.

<215> 반도체 기판상의 SiN막에는 에칭 가스로서 CHF<sub>3</sub>/Ar 가스를 이용해 드라이 에칭 속도를 측정하는 한편, 실리콘 웨이퍼 상에 작성한 레지스트 하층막을 마찬가지로 에칭 가스로서 CHF<sub>3</sub>/Ar 가스를 이용해 드라이 에칭 속도를 측정해, 그 속도비를 표 2에 나타냈다. 속도비(3)는(SiN)/(레지스트 하층막)의 드라이 에칭 속도비이다.

<216> 반도체 기판상의 Poly-Si막에는 에칭 가스로서 Cl<sub>2</sub>가스를 이용해 드라이 에칭 속도를 측정하는 한편, 실리콘 웨이퍼 상에 작성한 레지스트 하층막을 마찬가지로 에칭 가스로서 Cl<sub>2</sub>가스를 이용해 드라이 에칭 속도를 측정해, 그 속도비를 표 2에 나타냈다. 속도비 (4)는 (Poly-Si)/(레지스트 하층막)의 드라이 에칭 속도비이다.

<217> [표 2] 드라이 에칭 속도비

	속도비(1)	속도비(2)	속도비(3)	속도비(4)
실시예1	0.8	14.8	5.7	4.7
실시예2	0.8	14.0	5.2	4.3
실시예3	0.8	13.0	4.6	3.8
실시예4	0.8	13.5	5.0	4.0
실시예5	0.8	14.2	5.5	4.4
실시예6	0.8			
실시예7	0.9			
비교예1	1.3	3.7	2.8	2.0
비교예2	1.4	3.4	2.5	1.8

<219> 이것에 의해 본 발명의 다층막에 의한 리소그래피 프로세스에 이용하는 레지스트 하층막 재료는, 종래의 고에칭 레이트성 반사방지막과는 달리 포토레지스트에 근접한 또는 포토레지스트에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비, 반도체 기판에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 가지고, 추가로 반사방지막으로서의 효과도 겸비할 수 있는 레지스트 하층막을 제공할 수 있다. 이에 따라 기판 가공시에 하드 마스크 기능을 갖는 것을 확인했다.

<220> (평탄화율, 충전성 시험)

<221> 실시예 1~5에서 얻은 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액을 스피너에 의해, 홀(직경 0.18 $\mu$ m, 깊이 1.0 $\mu$ m)을 갖는 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 기판상에 도포했다. 사용한 기판은 도 1에 나타내는 바와 같은 홀의 Iso(조(粗))와 Dense(밀(密)) 패턴을 갖는 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 기판이다. Iso 패턴은, 홀 중심으로부터 이웃하는 홀 중심까지의 간격이, 당해 홀의 직경의 5배인 패턴이다. 또한 Dense 패턴은, 홀 중심으로부터 이웃하는 홀 중심까지의 간격이, 당해 홀의 직경의 1배인 패턴이다. 홀의 깊이는 1.0 $\mu$ m이고, 홀의 직경은 0.18 $\mu$ m이다.

<222> 도포 후, 핫플레이트 상에서 240℃에서 1분간 가열하여 레지스트 하층막을 형성했다. 막 두께는, 홀 패턴이 근방에 없는 오픈 에어리어에서 0.50 $\mu$ m였다. 주사형 전자현미경(SEM)을 이용해, 실시예 1~4에서 얻은 레지스트 하층막 형성 조성물을 도포한 홀을 갖는 SiO<sub>2</sub> 웨이퍼 기판의 단면형상을 관찰함으로써, 레지스트 하층막에 의한 평탄화율을 평가한 결과를, 표 3에 나타냈다. 평탄화율은, 다음 식에 따라 구했다. 기판상의 홀을 완전히 평탄화할 수 있을 때의 평탄화율은 100%이다.

<223> 평탄화율={1-(홀 중심부에서의 리소그래피용 겹필재 오목부(凹)의 깊이 a)/(홀의 깊이 b)}×100

<224> 또한, 홀 내부에 보이드(극간)의 발생은 관찰되지 않았으며, 홀 내부가 하층막으로 충전되어 있는 것이 관찰되

었다.

[표3] 평탄화율

	막 두께(nm)			평탄화율(%)		
	Iso	Dense	Bias	Iso	Dense	Bias
실시예1	510	440	70	100	100	0
실시예2	500	420	80	100	100	0
실시예3	500	410	90	100	100	0
실시예4	490	390	100	100	100	0
실시예5	510	430	80	100	100	0

실시예 1~5에서 얻은 레지스트 하층막의 Iso(조)와 Dense(밀) 패턴상의 막 두께 차(Bias)는 작다. 실시예 1~5로부터 얻은 레지스트 하층막은, 특히 막 두께가 일정해지기 어려운 미세 Dense 홀 패턴 상에서의 유동성이 우수하다. 이는, 홀 기관상의 단위면적당 홀 수(홀 밀도)가, Iso부에 비해 큰 Dense부에 있어서도 이들 다수의 레지스트 하층막 형성 조성물의 용액이 순조롭게 흘러들어와, 일정한 막 두께를 얻을 수 있기 때문이며, 그 결과, Iso부와 Dense부의 막 두께 차이가 작아지고, 평탄화율 또한 커졌다고 판단된다. 또한, 실시예 1~5의 하층막은, Iso부와 Dense부에 관계없이 평탄화될 수 있다.

**산업상 이용 가능성**

본 발명은, 레지스트층과의 인터믹싱을 일으키지 않고, 우수한 레지스트 패턴이 얻어지며, 레지스트에 근접한 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막, 레지스트에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막이나 반도체 기관에 비해 작은 드라이 에칭 속도의 선택비를 갖는 리소그래피용 레지스트 하층막을 제공하는 데에 있다. 또한, 본 발명의 레지스트 하층막 재료는 파장 248nm, 193nm, 157nm등의 조사광을 미세 가공에 사용할 때에 기관으로부터의 반사광을 효과적으로 흡수해, 양호한 포토 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 또한 전자선 레지스트를 이용해 고해상도, 고콘트라스트의 미세 패턴을 형성할 수 있다. 이들 성질을 이용해 배선편이 작은 미세 가공이 필요한 반도체 장치를 제조하기 위한 다층막을 필요로 하는 프로세스에 적용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

도 1은 홀을 갖는 기관에 레지스트 하층막을 형성한 상태의 단면도이다.

[부호의 설명]

a는 홀 중심에서의 레지스트 하층막의 오목부 깊이( $\mu\text{m}$ )이다.

b는 사용한 기관에 있어서의 당초 홀의 깊이( $\mu\text{m}$ )이다.

c는 레지스트 하층막이다.

d는 하지 기관이다.

도면

도면1

