

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 6월 21일 (21.06.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/081865 A2

- (51) 국제특허분류:
C11D 3/37 (2006.01) *G03F 7/42* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009526
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 12일 (12.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0127467 2010년 12월 14일 (14.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 인천 서구 백범로 644, 440-817 Incheon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **오승근 (OH, Seung-Keun)** [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3 주식회사 동진세미켄 내, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). **이재우 (LEE, Jae-Woo)** [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 상동 반달마을 1824 동 1105 호, 420-030 Gyeonggi-Do (KR). **이정열 (LEE, Jung-Youl)** [KR/KR]; 경기도 안양시 만안구 안양 1 동 97-3 진흥아파트 18 동 401 호, 430-011 Gyeonggi-Do (KR). **김정식 (KIM, Jeong-Sik)** [KR/KR]; 경기도 화성시 향남읍 4-9 번지 102 호, 445-920 Gyeonggi-Do (KR). **김재현 (KIM, Jae-Hyun)** [KR/KR]; 서울 서초구 서초 4 동 삼풍아파트 2 동 801 호, 137-779 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **이상현 (LEE, Sang-Hun)**; 서울 강남구 역삼동 739-5 영원빌딩 503 호 한누리특허사무소, 135-924 Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

- 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: CLEANING LIQUID COMPOSITION FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(54) 발명의 명칭 : 포토리소그래피용 세정액 조성물

(57) Abstract: Disclosed is a cleaning liquid composition for preventing resist scum formation and pattern collapse, which can occur when a photoresist pattern is formed, and for preventing (improving) an increase in linewidth roughness (LWR). The cleaning liquid composition comprises: water-soluble polymers including a repeated unit that is represented by chemical formula 1 of claim 1; a surfactant; and a solvent.

(57) 요약서: 포토레지스트 패턴 형성 시 발생하는 레지스트 스컴(scum) 및 패턴 쓰러짐을 방지하고, 선폭 거칠기(line width roughness: LWR)의 수치 증대를 억제(개선)할 수 있는 세정액 조성물이 개시된다. 상기 세정액 조성물은 청구항 1의 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자; 계면활성제; 및 용매를 포함한다.



WO 2012/081865 A2

명세서

발명의 명칭: 포토리소그래피용 세정액 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 세정액 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 포토레지스트 패턴 형성 시 발생하는 레지스트 스컴(scum) 및 패턴 쓰러짐을 방지하고, 선폭 거칠기(line width roughness: LWR)의 수치 증대를 억제(개선)할 수 있는 포토리소그래피용 세정액 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 반도체 디바이스가 소형화 및 집적화됨에 따라, 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 포토레지스트 조성물(레지스트 재료)도 고해상도의 패턴을 얻을 수 있도록 개량되어 왔다. 그러나, 소형화 및 집적화에 따른 고해상력의 패턴닝이 요구될수록, 포토레지스트 조성물을 사용한 미세 패턴 구현 시 여러 가지 문제점들이 발생되었으며, 예를 들면, 레지스트 패턴 불량, 레지스트 스컴(scum), 선폭 거칠기(line width roughness: LWR)의 수치 증대, 패턴 쓰러짐 등의 결함(defect)들로 인한 반도체 디바이스의 수율 저하가 발생되었다.

[4]

- [5] 30nm 이하 패턴 해상력의 반도체 디바이스를 생산하기 위해서, 노광원의 파장이 13.4nm인 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 기술이 이용되고 있으며, 상기 기술을 사용하기 위해서는 앞서 언급했던 결함들로 인한 문제점을 극복해야 한다. 레지스트 스컴(scum), 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대, 패턴 쓰러짐 등의 현상은 포토레지스트 조성물의 성능 저하에 의해 발생하는 것이 대부분이지만, 세정 기술을 통해서 상기 결함들을 극복할 수 있다. 예를 들면, 일반적으로 공정 진행 시 순수(세정액)를 사용하여 세정을 진행하고 있으나, 계면활성제를 상기 세정액에 첨가하여 세정액의 표면장력을 줄이면, 스핀 아웃을 통한 웨이퍼 건조 시 발생하는 패턴 쓰러짐을 방지할 수 있다. 그러나, 상기 계면활성제를 포함하는 세정액은 레지스트 스컴(scum) 제거, 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대 개선(억제) 등을 효과적으로 수행할 수 없다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

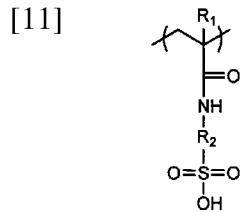
- [7] 따라서, 본 발명의 목적은, 레지스트 스컴(scum) 및 패턴 쓰러짐을 방지하고, 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 억제(개선)할 수 있는 세정액 조성물을 제공하는 것이다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자; 계면활성제; 및 용매를 포함하는 세정액 조성물을 제공한다.

[10] [화학식 1]



- [12] 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R_2 는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[13]

발명의 효과

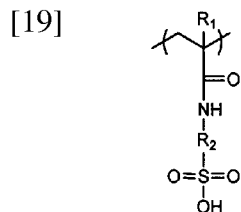
- [14] 본 발명에 따른 세정액 조성물은, 포토레지스트 패턴 형성 시 문제가 되는, 용해되어야 할 포토레지스트 조성물 중 부분적으로 용해되지 않은 부분(레지스트 스컴(scum))이나, 패턴의 거친 부분(선폭 거칠기(line width roughness: LWR)의 수치가 증대된 부분)을 상기 수용성 고분자에 흡착시키고 물 등의 용매에 용해시킴으로써 제거할 수 있다. 또한, 계면활성제를 통하여 패턴 쓰러짐을 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 세정액 조성물은 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 기술을 사용한 미세 패턴 형성에 유용하다.

[15]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [16] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [17] 본 발명에 따른 세정액 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자, 계면활성제, 및 용매를 포함한다.

[18] [화학식 1]



- [20] 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 히드록시알킬기이고, R_2 는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의

알킬기이다.

[21]

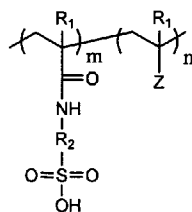
[22] 본 발명에 사용되는 수용성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 상기 수용성 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대하여, 10 내지 100몰%, 바람직하게는 15 내지 80몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50몰% 포함한다. 본 발명의 세정액 조성물은 1종 이상의 상기 수용성 고분자를 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.1중량% 포함함으로써, 상기 수용성 고분자가 포토레지스트 패턴 형성 시, 용해되어야 할 포토레지스트 조성물 중 부분적으로 용해되지 않은 부분(레지스트 스크(scum))이나, 패턴의 거친 부분(선폭 거칠기(line width roughness: LWR)의 수치가 증대된 부분)에 흡착되어, 레지스트 스크이나 패턴의 거친 부분이 용매에 용해될 수 있도록 한다. 상기 수용성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 단독으로 이루어진 호모폴리머(homopolymer)일 수 있으며, 상기 수용성 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대하여, 화학식 1로 표시되는 반복단위가 10몰% 미만이면, 수용성 고분자가 부분적으로 용해된 레지스트 부분, 즉, 레지스트 스크이나 패턴의 거친 부분에 흡착이 안 될 우려가 있다. 또한, 전체 세정액 조성물에 대하여, 상기 수용성 고분자의 함량이 0.001중량% 미만이면, 수용성 고분자가 부분적으로 용해된 레지스트 부분, 즉, 레지스트 스크이나 패턴의 거친 부분에 흡착이 안 될 우려가 있고, 5중량%를 초과하면, 세정 시, 레지스트 스크이나 패턴의 거친 부분에 흡착된 고분자가 용매에 의해 용해되지 않아, 레지스트 스크 등이 제거되지 않을 우려가 있다.

[23]

[24] 상기 수용성 고분자의 구체적인 예로는, 하기 화학식 2로 표시되는 고분자를 예시할 수 있다.

[25] [화학식 2]

[26]



[27]

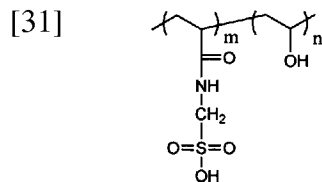
상기 화학식 2에서, R₁은 각각 독립적으로, 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5, 바람직하게는 탄소수 1 내지 4의 히드록시알킬기이고, R₂는 각각 독립적으로, 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 알킬기이고, Z는 물에 대한 용해도를 증가시키기 위한 친수성 관능기로서, 수용성 고분자의 물에 대한 용해도를 증가시킬 수 있는 친수성 관능기를 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며,

바람직하게는, 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 아민기(-NH₂) 등의 친수성 작용기이거나, 상기 친수성 작용기, 2차 및 3차 아민기(NH, N), 카보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-), 이들의 혼합물 등을 포함하는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 사슬형, 분지형 또는 고리형 탄화수소기이다. 상기 탄화수소기 Z는 알킬기 또는 아릴기일 수 있고, 상기 고리형 탄화수소기 Z의 구체적인 예로는, 피롤리디논, 이미다졸, 락탐 등을 예시할 수 있다. m 및 n은 상기 고분자를 구성하는 각 반복단위의 몰%로서, m은 10 내지 100몰%, 바람직하게는 15 내지 80몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50몰%이고, n은 0 내지 90몰%, 바람직하게는 20 내지 85몰%, 더욱 바람직하게는 50 내지 80몰%이다. 상기 수용성 고분자는 m 반복단위(화학식 1로 표시되는 반복단위) 단독으로 이루어진 호모폴리머(homopolymer)일 수 있으며, m이 10몰% 미만이거나, n이 90몰%를 초과하면, 수용성 고분자가 부분적으로 용해된 레지스트 부분, 즉, 레지스트 스컴이나 패턴의 거친 부분에 흡착이 안 될 우려가 있다.

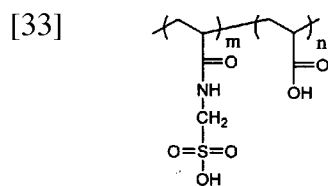
[28]

[29] 상기 화학식 2로 표시되는 고분자의 구체적인 예로는, 하기 화학식 2a 내지 2h로 표시되는 고분자를 예시할 수 있다.

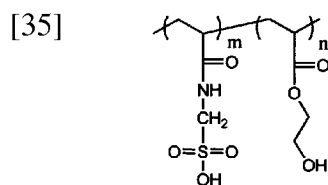
[30] [화학식 2a]



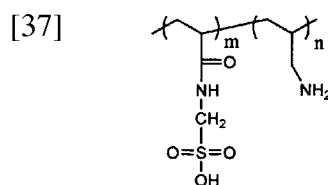
[32] [화학식 2b]



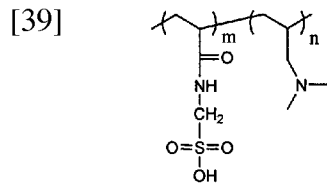
[34] [화학식 2c]



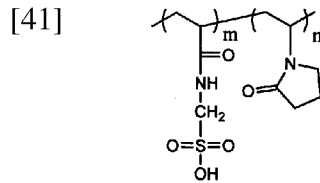
[36] [화학식 2d]



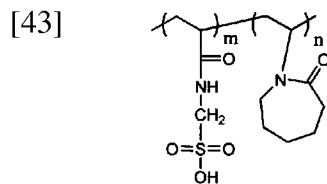
[38] [화학식 2e]



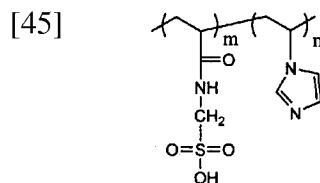
[40] [화학식 2f]



[42] [화학식 2g]



[44] [화학식 2h]



[46] 상기 화학식 2a 내지 2h에서, m 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[47]

[48] 상기 수용성 고분자는, 공지의 유기 합성법에 의하여 제조될 수 있으며, 예를 들면, 하기 실시예에 나타난 합성법을 응용하여 합성할 수 있다. 상기 수용성 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 내지 100,000, 바람직하게는 1,500 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 10,000이다. 상기 수용성 고분자의 중량평균분자량이 1,000 미만이면, 수용성 고분자가 부분적으로 용해된 레지스트 부분, 즉, 레지스트 스컴이나 패턴의 거친 부분에 흡착이 안 될 우려가 있고, 중량평균분자량이 100,000 이상이면, 세정 시, 레지스트 스컴이나 패턴의 거친 부분에 흡착된 고분자가 용매에 의해 용해되지 않아, 레지스트 스컴 등이 제거되지 않을 우려가 있다.

[49]

[50] 본 발명에 사용되는 계면활성제는 세정액 조성물의 표면 장력을 낮추기 위한 것으로서, 예를 들면, 세정액 조성물을 스핀 드라이(spin-dry)시킬 때에 발생하는 패턴간의 응력을 낮춤으로써 패턴 쓰러짐(pattern collapse)을 억제한다. 상기 계면활성제로는 통상의 수용성 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 수용성 음이온성 계면활성제, 수용성 비이온성 계면활성제, 수용성 양이온성

계면활성제, 수용성 양쪽성이온 계면활성제 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 수용성 음이온성 계면활성제의 구체적인 예로는, 라우릴황산트리에탄올아민, 라우릴황산암모늄, 트리에탄올아민폴리옥시에틸렌알킬에테르설페이트(triethanol amine polyoxyethylene alkyl ether sulfates) 등을 예시할 수 있고, 상기 수용성 비이온성 계면활성제로의 구체적인 예로는, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌고급알코올에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레에이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레에이트, 테트라올레인산폴리옥시에틸렌소르비트, 폴리에틸렌글리콜모노라우레이트, 폴리에틸렌글리콜모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜모노올레에이트, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 알칸올아미드 등을 예시할 수 있고, 상기 수용성 양이온성 계면활성제로의 구체적인 예로는 코코넛아민아세테이트(coconutamine acetate), 스테아릴아민아세테이트(stearyl amine acetate) 등을 예시할 수 있으며, 상기 수용성 양쪽성 계면활성제의 구체적인 예로는, 라우릴베타인, 스테아릴베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드(lauryl dimethyl amineoxide), 2-알킬-N-카르복시메틸-N-히드록시에틸이미다졸리늄베타인 등을 예시할 수 있다. 또한, 상용화된 계면활성제로서, 3M사의 NOVEC 4200, FC-4430 등, Dupont사의 FSN, FSO 등, Air-product사의 S-465, S-485W 등, Rhodia사의 25R2, L-62 등, NEOS사의 212M, 215M 등, DIC사의 F-410, F-477 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

- [51] 전체 세정액 조성물에 대하여, 상기 계면활성제의 함량은 0.001 내지 5중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량%, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.1중량%이다. 상기 계면활성제의 함량이 0.001중량% 미만이면, 패턴 쓰러짐이 발생할 우려가 있고, 5중량%를 초과하면, 특별한 장점은 없으며, 불순물로 작용할 우려가 있다.

[52]

- [53] 본 발명에 사용되는 용매는, 포토레지스트 패턴을 세정하기 위한 것으로서, 물(순수(pure water))을 사용할 수 있으며, 필요에 따라, 물과 수용성 유기 용매를 혼합한 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 수용성 유기 용매로는, 1가(價) 또는

다가(多價) 알코올계 유기 용매를 사용할 수 있으며, 상기 1가 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol: IPA) 등을 예시할 수 있고, 상기 다가 알코올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 이들의 알킬에테르화물 또는 에스테르화물 등을 예시할 수 있다. 상기 용매는 본 발명에 따른 세정액 조성물의 상기 수용성 고분자 및 계면활성제를 제외한 나머지 성분이며, 상기 용매로서, 상기 혼합 용매를 사용 시, 상기 수용성 유기 용매의 함량은, 전체 용매에 대하여, 0.01 내지 50중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20중량%이다. 상기 혼합 용매 사용 시, 상기 수용성 유기 용매의 함량이 전체 용매에 대하여 50중량%를 초과하면, 용매에 포토레지스트 패턴이 용해되어 패턴 왜곡 현상이 나타날 우려가 있다.

[54]

[55] 본 발명에 따른 세정액 조성물은, 통상적인 리소그래피 공정의 세정 공정에 사용될 수 있으며, 예를 들면, 하기 실시예에 나타낸 바와 같이, 포토레지스트 패턴을 현상한 후, 패턴을 세정할 때 사용할 수 있다. 본 발명의 세정액 조성물은 미세 패턴 형성 시 발생하는 레지스트 스컴(scum), 패턴 쓰러짐 등을 방지하고, 패턴 거칠기를 개선할 수 있으므로, 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 기술을 사용한 미세 패턴 형성에 유용하다.

[56]

발명의 실시를 위한 형태

[57] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

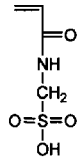
[58]

[59] [실시예 1] 화학식 1a로 표시되는 모노머 합성

[60] 500ml 2구(neck) 플라스크에 자석 교반 막대를 넣은 후, 아미노메탄술포닉산(amino methanesulfonic acid, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) 30g(0.27mol)을 넣고, 아세토니트릴(acetonitrile(ACN), CH_3CN) 100g을 넣은 다음 0°C에서 교반하였다. 아크로일클로라이드(acryloylchloride, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCl}$) 20g(0.22mol) 및 트리에틸아민(triethylamine) 27g(0.27mol)을 아세토니트릴 100g에 녹여 적하 깔때기에 넣고, 상기 아미노메탄술포닉산 용액에 서서히 적하하였다. 적하 후, 상온에서 8시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 에틸아세테이트(ethylacetate) 50g을 넣고, 50g의 물을 이용하여 3회 반복 추출하고, 감압 하에서 용매를 제거하여, 하기 화학식 1a로 표시되는 모노머(화학식 1로 표시되는 반복 단위의 R_1 이 수소 원자(H)이고, R_2 가 메틸렌기($-\text{CH}_2-$)인 경우의 모노머) 26.2g을 얻었다{수율 72%, NMR: NH(8.23, s), CH_2 (5.42, s), acryl- CH_2 (5.6, 6.1, d), acryl-CH(6.52, dd)}.

[61] [화학식 1a]

[62]



[63]

[64] [실시예 2 내지 11] 화학식 2a 내지 2h로 표시되는 고분자 합성

[65] 하기 표 1의 구성에 따라, 상기 실시예 1에서 제조한 화학식 1a로 표시되는 모노머(m 모노머)와 각각의 상기 화학식 2a 내지 2h로 표시되는 고분자의 n 반복단위의 모노머(n 모노머:)를 하기 표 1의 몰비율(m:n = 50몰%:50몰%, 20몰%:80몰% 또는 80몰%:20몰%)로

반응용매인 아세토니트릴(ACN)에 녹인 후, 질소 가스 분위기 하에서, 전체 모노머 100중량부에 대하여, 20중량부의 개시제 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN)을 추가하고 혼합한 후, 반응물을 70°C에서 4시간 동안 중합시켰다. 중합 완료 후, 과량의 디에틸에테르(diethyl ether)에 반응 용액을 천천히 떨어뜨려 침전시키고, 침전물을 다시 아세토니트릴에 용해시킨 후, 디에틸에테르에 재침전시켜 화학식 2a 내지 2h로 표시되는 고분자를 얻었다. 얻어진 고분자의 중량평균분자량(Mw), 다분산지수(polydispersity index: PDI) 및 수율을 하기 표 1에 나타내었다.

[66] 표 1

[Table 1]

	화학식	m 모노머	n 모노머	m:n 몰비율	개시제 (AIBN)	반응용매 (ACN)	Mw	PDI	수율
실시예 2	2a	40g	10.7g	50:50	10.1g	300g	8400	1.52	60%
실시예 3	2b	40g	17.5g	50:50	11.5g	300g	8800	1.48	52%
실시예 4	2c	40g	28.1g	50:50	13.6g	300g	9200	1.54	50%
실시예 5	2d	40g	13.8g	50:50	10.8g	300g	5400	1.5	43%
실시예 6	2e	40g	20.6g	50:50	12.1g	300g	7400	1.51	52%
실시예 7	2f	40g	26.9g	50:50	13.4g	300g	10500	1.62	77%
실시예 8	2g	40g	33.7g	50:50	14.7g	300g	11200	1.64	75%
실시예 9	2h	40g	22.8g	50:50	12.6g	300g	12540	1.65	80%
실시예 10	2h	20g	45.6g	20:80	13.1g	300g	10020	1.62	64%
실시예 11	2h	60g	8.5g	80:20	13.7g	300g	9850	1.52	45%

[67]

[68] [실시예 12] 포토레지스트용 감광성 고분자 합성

[69] 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 117.2g(0.5mol), 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트 23.6g(0.1mol), 노보닐락톤 메타크릴레이트(제조사: 오사카 유키, 일본, 제품명: MNBL, 5-oxo-4-oxatricyclo[4,2,1,0] nonan-2-yl methacrylate) 88.9g(0.4mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 6.6g을 무수 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran: THF) 125g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거한 다음, 반응물을 68°C에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 완결된 후, 과량의 디에틸에테르에 반응 용액을 천천히

떨어뜨려 침전시키고, 침전물을 다시 테트라히드로푸란(THF)에 용해시킨 후, 디에틸에테르에 재침전시켜 포토레지스트용 감광성 고분자(terpolymer)를 얻었다(수율: 53%, 중량평균분자량(Mw): 8,500, 다분산지수(PDI): 1.8).

[70]

[71] [실시에 13 내지 78 및 비교예 1 내지 2] 세정액 조성물 제조 및 평가

[72] A. 세정액 조성물의 제조

[73] 하기 표 2 내지 7의 조성에 따라, 수용성 고분자로서, 상기 실시에 2 내지 11에서 제조한 화학식 2a 내지 2h로 표시되는 고분자를 사용하고, 계면활성제로서, 라우릴디메틸아민옥사이드(lauryldimethylamine oxide: RDMAO), 3M사의 NOVEC 4200 및 FC-4430, Dupont사의 FSN 및 FSO, Air-product사의 S-465 및 S-485W, Rhodia사의 25R2 및 L-62, NEOS사의 212M 및 215M, 또는 DIC사의 F-410 및 F-477을 사용하고, 용매로서 순수 또는 순수 및 알코올류 용매(이소프로필 알코올(isopropyl alcohol: IPA), 메탄올 또는 에탄올)의 혼합 용매를 사용하였으며, 상기 수용성 고분자 및 계면활성제를 상기 혼합 용매에 4시간 동안 녹인 후, 0.1 μ m 크기의 기공을 갖는 수용성 필터로 여과하여 세정액 조성물(실시에 11 내지 66)을 제조하였다.

[74]

[75] B. 포토레지스트 패턴 형성 및 세정액 조성물의 평가

[76] (a) 상기 실시에 12에서 합성한 감광성 고분자, 광산발생제로서, 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여 10중량부의 디페닐파라톨루에닐설포늄 노나플레이트(TPS-NF), 염기 안정제(quencher)로서, 상기 광산발생제 100중량부에 대하여 20중량부의 트리에탄올아민을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)에 넣고 12시간 이상 교반하여 완전히 녹인 후, 0.01 μ m 크기의 기공을 갖는 나일론 재질 필터 및 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene: PTFE) 재질 필터에 순차적으로 여과시켜, 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[77]

[78] (b) 제조된 포토레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼의 피식각층 상부에 스핀 코팅하여, 포토레지스트 박막(필름)을 형성한 다음, 100°C에서 60초 동안 가열(프리베이킹 (prebaking))하고, (i) 개구수(Numerical Aperture: N.A.) 0.85인 ArF ASML 1200B 장비로 노광하거나, (ii) 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 노광기로 노광한 다음, 125°C에서 60초 동안 가열(post exposure bake: PEB)하였다. 이렇게 베이킹(가열)한 웨이퍼를 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 히드록사이드(TMAH) 수용액으로 30초간 현상함으로써, (i) 필름 두께 140nm, 선폭 70nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(비교예 1) 또는 (ii) 필름 두께 60nm, 선폭 30nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(비교예 2)을 형성하였다. 형성된 포토레지스트 패턴의 패턴 쓰러짐 및 선폭 거칠기(line width roughness: LWR)를 평가하여, 하기

표 2 및 7에 나타내었다. 상기 포토레지스트 필름 두께는 KLA사의 계측장비인 Opti-2600을 사용하여 측정하였고, 전자현미경(Critical Dimension Scanning Electron Microscope: CD-SEM)으로는 Hitachi사의 S9220 장비를 사용하여, 패턴의 패턴 쓰러짐 선폭(단위: nm) 및 선폭 거칠기(LWR, 단위: nm)를 측정하였다. 여기서, 패턴 쓰러짐의 판단기준은 L/S 패턴의 맨 끝 가장자리 패턴이 쓰러지는 포인트(point)를 측정하여 산출하였다. 또한, 선폭이 아닌 바닥(bottom)에 존재하는 레지스트 스컴(scum)도 선폭 거칠기(LWR) 수치에 영향을 주므로, 선폭 거칠기(LWR)가 개선(감소)된다는 것은 레지스트 스컴(scum)도 개선됨을 의미한다.

[79]

[80] (C) 또한, 상기 (b) 단계와 동일하게 포토레지스트 패턴을 현상한 다음, 순수로 30초 동안 세정하고, 상기 A 단계에서 제조한 세정액 조성물을 현상된 포토레지스트 패턴 표면에 뿌리고 15초 동안 접촉시킨 다음, 스핀 드라이를 통해서 웨이퍼를 건조하여 (i) 필름 두께 140nm, 선폭 70nm 의 1:1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(실시예 13 내지 70의 세정액 조성물 사용) 또는 (ii) 필름 두께 60nm, 선폭 30nm 의 1:1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(실시예 70 내지 78의 세정액 조성물 사용)을 형성하였다. 상기 (b) 단계와 동일한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 패턴 쓰러짐 선폭(단위: nm) 및 선폭 거칠기(LWR, 단위: nm)를 평가하여, 하기 표 2 내지 7에 나타내었다. 표 2 내지 6는 (i) ArF 노광기를 사용한 실험 결과이며, 표 7은 (ii) 극자외선 리소그래피(EUVL) 노광기를 사용하여 얻은 실험 결과이다. 비교예 1 내지 2는 본 발명에 따른 세정액을 사용하지 않는 공정, 즉, 순수로만 패턴을 세정한 실험의 측정 결과이다.

[81] 표 2

[Table 2]

	수용성 고분자		계면활성제		용매비율 (순수: 알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기
	실시예	함량(ppm)	명칭	함량(ppm)	알코올	비율		
비교예 1	-	-	-	-	-	100:0	74 nm	5.4 nm
실시예 13	2	1000	RDMAO	1000	-	100:0	60 nm	3.8 nm
실시예 14	3	1000	RDMAO	1000	-	100:0	61 nm	4.2 nm
실시예 15	4	1000	RDMAO	1000	-	100:0	62 nm	4.3 nm
실시예 16	5	1000	RDMAO	1000	-	100:0	65 nm	4.0 nm
실시예 17	6	1000	RDMAO	1000	-	100:0	62 nm	4.1 nm
실시예 18	7	1000	RDMAO	1000	-	100:0	59 nm	4.1 nm
실시예 19	8	1000	RDMAO	1000	-	100:0	63 nm	3.8 nm
실시예 20	9	1000	RDMAO	1000	-	100:0	62 nm	3.6 nm
실시예 21	3	100	RDMAO	1000	-	100:0	68 nm	4.8 nm
실시예 22	3	500	RDMAO	1000	-	100:0	65 nm	4.5 nm
실시예 23	3	2000	RDMAO	1000	-	100:0	60 nm	4.0 nm
실시예 24	3	5000	RDMAO	1000	-	100:0	59 nm	3.9 nm

[82] 표 3

[Table 3]

	수용성 고분자		계면활성제		용매비율 (순수: 알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기
	실시예	함량(ppm)	명칭	함량(ppm)	알코올	비율		
실시예 25	3	1000	Novec 4200	1000	-	100:0	63 nm	4.3 nm
실시예 26	3	1000	FC-4430	1000	-	100:0	62 nm	4.3 nm
실시예 27	3	1000	FSN	1000	-	100:0	63 nm	4.2 nm
실시예 28	3	1000	FSO	1000	-	100:0	64 nm	4.2 nm
실시예 29	3	1000	S-465	1000	-	100:0	64 nm	4.1 nm
실시예 30	3	1000	S-485W	1000	-	100:0	63 nm	4.2 nm
실시예 31	3	1000	25R2	1000	-	100:0	63 nm	4.5 nm
실시예 32	3	1000	L-62	1000	-	100:0	62 nm	4.2 nm
실시예 33	3	1000	212M	1000	-	100:0	63 nm	4.2 nm
실시예 34	3	1000	215M	1000	-	100:0	63 nm	4.3 nm
실시예 35	3	1000	F-410	1000	-	100:0	62 nm	4.3 nm
실시예 36	3	1000	F-477	1000	-	100:0	63 nm	4.2 nm

[83] 표 4

[Table 4]

	수용성 고분자		계면활성제		용매비율 (순수: 알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기
	실시예	함량(ppm)	명칭	함량(ppm)	알코올	비율		
실시예 37	8	1000	Novec 4200	1000	-	100:0	58 nm	4.0 nm
실시예 38	8	1000	FC-4430	1000	-	100:0	58 nm	3.9 nm
실시예 39	8	1000	FSN	1000	-	100:0	58 nm	3.9 nm
실시예 40	8	1000	FSO	1000	-	100:0	59 nm	3.9 nm
실시예 41	8	1000	S-465	1000	-	100:0	59 nm	4.0 nm
실시예 42	8	1000	S-485W	1000	-	100:0	60 nm	4.0 nm
실시예 43	8	1000	25R2	1000	-	100:0	61 nm	4.0 nm
실시예 44	8	1000	L-62	1000	-	100:0	59 nm	4.0 nm
실시예 45	8	1000	212M	1000	-	100:0	58 nm	3.9 nm
실시예 46	8	1000	215M	1000	-	100:0	60 nm	3.8 nm
실시예 47	8	1000	F-410	1000	-	100:0	60 nm	3.9 nm
실시예 48	8	1000	F-477	1000	-	100:0	60 nm	3.8 nm

[84] 표 5

[Table 5]

	수용성 고분자		계면활성제		용매비율 (순수: 알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기
	실시예	함량(ppm)	명칭	함량(ppm)	알코올	비율		
실시예 49	9	1000	Novec 4200	1000	-	100:0	58 nm	3.7 nm
실시예 50	9	1000	FC-4430	1000	-	100:0	58 nm	3.7 nm
실시예 51	9	1000	FSN	1000	-	100:0	57 nm	3.8 nm
실시예 52	9	1000	FSO	1000	-	100:0	57 nm	3.8 nm
실시예 53	9	1000	S-465	1000	-	100:0	58 nm	3.8 nm
실시예 54	9	1000	S-485W	1000	-	100:0	59 nm	3.7 nm
실시예 55	9	1000	25R2	1000	-	100:0	59 nm	3.7 nm
실시예 56	9	1000	L-62	1000	-	100:0	59 nm	3.8 nm
실시예 57	9	1000	212M	1000	-	100:0	58 nm	4.0 nm
실시예 58	9	1000	215M	1000	-	100:0	57 nm	4.0 nm
실시예 59	9	1000	F-410	1000	-	100:0	57 nm	3.9 nm
실시예 60	9	1000	F-477	1000	-	100:0	58 nm	3.8 nm

[85] 표 6

[Table 6]

	수용성 고분자		계면활성제		용매비율 (순수: 알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기
	실시예	함량(ppm)	명칭	함량(ppm)	알코올	비율		
실시예 61	9	1000	RDMAO	1000	메탄올	90:10	62 nm	3.9 nm
실시예 62	9	1000	RDMAO	1000	메탄올	70:30	63 nm	3.9 nm
실시예 63	9	1000	RDMAO	1000	에탄올	90:10	63 nm	4.0 nm
실시예 64	9	1000	RDMAO	1000	에탄올	70:30	62 nm	4.0 nm
실시예 65	9	1000	RDMAO	1000	IPA	90:10	63 nm	4.0 nm
실시예 66	9	1000	RDMAO	1000	IPA	70:30	58 nm	4.0 nm
실시예 67	10	1000	RDMAO	1000	-	100:0	62 nm	3.8 nm
실시예 68	11	1000	RDMAO	1000	-	100:0	62 nm	3.9 nm
실시예 69	10	1000	RDMAO	1000	IPA	90:10	61 nm	3.8 nm
실시예 70	11	1000	RDMAO	1000	IPA	90:10	60 nm	3.8 nm

[86] 표 7

[Table 7]

	수용성 고분자		계면활성제		용매비율 (순수: 알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기
	실시예	함량(ppm)	명칭	함량(ppm)	알코올	비율		
비교예 2	-	-	RDMAO	1000	-	100:0	24 nm	5.5 nm
실시예 71	2	1000	RDMAO	1000	-	100:0	20 nm	4.3 nm
실시예 72	3	1000	RDMAO	1000	-	100:0	20 nm	4.8 nm
실시예 73	4	1000	RDMAO	1000	-	100:0	21 nm	4.7 nm
실시예 74	5	1000	RDMAO	1000	-	100:0	20 nm	4.3 nm
실시예 75	6	1000	RDMAO	1000	-	100:0	21 nm	4.3 nm
실시예 76	7	1000	RDMAO	1000	-	100:0	20 nm	4.3 nm
실시예 77	8	1000	RDMAO	1000	-	100:0	20 nm	4.8 nm
실시예 78	9	1000	RDMAO	1000	-	100:0	20 nm	5.0 nm

[87]

[88] 상기 표 2 내지 7으로부터, 본 발명에 따른 세정액 조성물은 수용성 고분자의 함량이 증가할수록 패턴 쓰러짐 선폭 및 선폭 거칠기(LWR)가 감소하여, 패턴 쓰러짐 및 레지스트 스컴이 방지되고, 선폭 거칠기의 수치 증대가 억제됨을 알 수 있고(실시예 14 및 실시예 21 내지 24), 상용화된 계면활성제들과의 조합에서도 좋은 결과를 보이고 있음을 알 수 있다. 또한, (i) ArF 노광기를 이용하거나 (ii) EUVL 노광기를 이용한 경우 모두에서, 세정액 조성물을 사용하지 않은 경우(비교예 1 및 2)에 비하여, 패턴 쓰러짐 선폭 및 선폭 거칠기가 감소하여, 패턴 쓰러짐 및 레지스트 스컴이 방지되고, 선폭 거칠기의 수치 증대가 억제됨을 알 수 있다.

[89]

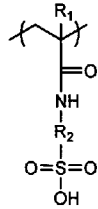
산업상 이용가능성

[90] 본 발명의 세정액 조성물은 미세 패턴 형성 시 발생하는 레지스트 스컴(scum), 패턴 쓰러짐 등을 방지하고, 패턴 거칠기를 개선할 수 있으므로, 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 기술을 사용한 미세 패턴 형성에 유용하다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자;
계면활성제; 및
용매를 포함하는 세정액 조성물.

[화학식 1]



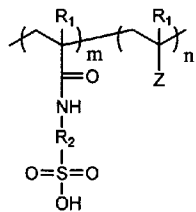
상기 화학식 1에서, R₁은 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R₂는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자의 함량은 전체 세정액 조성물에 대하여 0.001 내지 5중량%이고, 상기 계면활성제의 함량은 전체 세정액 조성물에 대하여 0.001 내지 5중량%이며, 나머지 성분은 용매인 것인 세정액 조성물.

- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000이고, 상기 수용성 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 몰%는 10 내지 100몰%인 것인 세정액 조성물.

- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 고분자인 것인 세정액 조성물.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R₁은 각각 독립적으로, 수소 원자(H), 불소 원자(F), 메틸기(-CH₃), 탄소수 1 내지 20의 불소화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 히드록시알킬기이고, R₂는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, Z는 물에 대한 용해도를 증가시키기 위한 친수성 관능기이고, m 및 n은 상기 고분자를 구성하는 각 반복단위의 몰%로서, m은 10 내지 100몰%, n은 0 내지 90몰%이다.

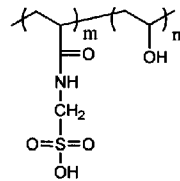
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 Z는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH),

아민기(-NH₂)로 이루어진 군으로부터 선택되는 친수성 작용기 또는 상기 친수성 작용기, 2차 및 3차 아민기(NH, N), 카보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 에테르기(-O-) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 사슬형, 분지형 또는 고리형 탄화수소기인 것인 세정액 조성물.

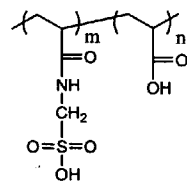
[청구항 6]

제4항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 고분자는 하기 화학식 2a 내지 2h로 표시되는 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 세정액 조성물.

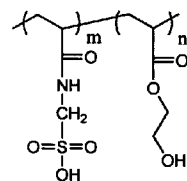
[화학식 2a]



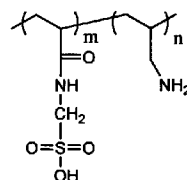
[화학식 2b]



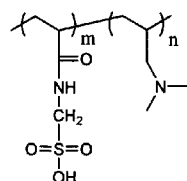
[화학식 2c]



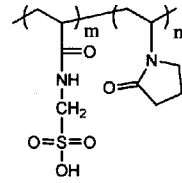
[화학식 2d]



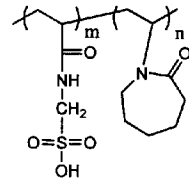
[화학식 2e]



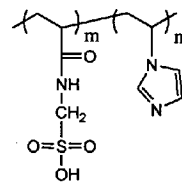
[화학식 2f]



[화학식 2g]



[화학식 2h]



상기 화학식 2a 내지 2h에서, m 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.