(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0131090
(43) 공개일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0036204
(22) 출원일자 2021년03월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
고차원
경기도 용인시 기흥구 동백죽전대로527번길 80, 101동 702호(중동, 신동백롯데캐슬에코1단지)
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호(송도동, 송도금호어울림아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

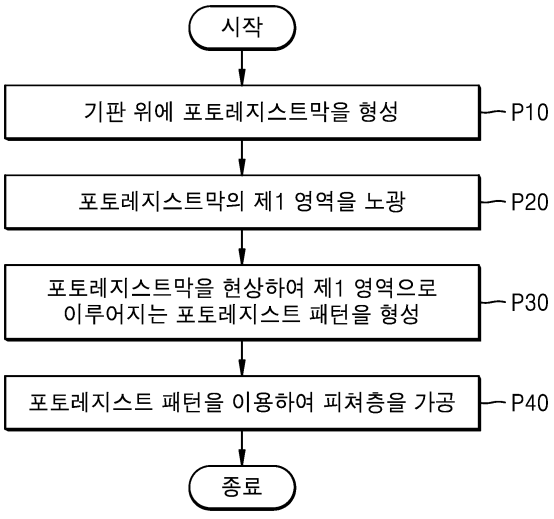
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **반도체 장치의 제조 방법**

(57) 요 약

하부막 위에, 분자량이 1000 내지 4000인 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계; 포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계를 포함하고, 상기 가교성 분자는 과불화알킬 모이어티(perfluoro alkyl moiety)를 포함하고, 상기 과불화알킬 모이어티는 상기 노광에 의하여 해리 가능한 탄소-불소 결합을 적어도 하나 포함하는 반도체 장치의 제조 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
G03F 7/0046 (2013.01)
G03F 7/0382 (2013.01)
G03F 7/16 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)
H01L 21/0274 (2013.01)
H01L 21/31144 (2013.01)
H01L 21/32139 (2013.01)

(72) 발명자
니시 츠네히로
경기도 수원시 영통구 덕영대로 1400, 205동 302호(망포동, 영통아이파크캐슬2단지)
김현우
경기도 성남시 분당구 수내로 74(수내동, 양지마을)
김준일
전라남도 순천시 왕궁길 55, 101동 308호(조례동, 왕지아파트)
오현택
인천광역시 연수구 송도문화로84번길 84, 110동 501호(송도동, 베르디움 더퍼스트)
우지훈
인천광역시 미추홀구 인주대로224번길 26(용현동)
최승수
서울특별시 관악구 호암로 399, 302동 1301호(신림동, 삼성산주공아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하부막 위에, 분자량이 1000 내지 4000인 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계;

포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및

상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계;

를 포함하고,

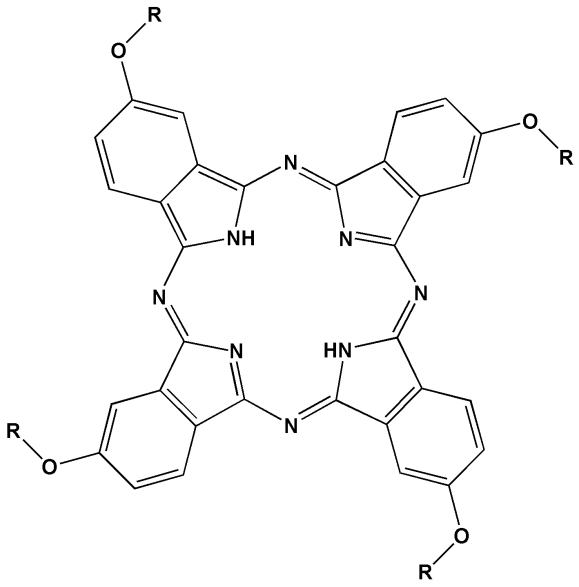
상기 가교성 분자는 과불화알킬 모이어티(perfluoro alkyl moiety)를 포함하고, 상기 과불화알킬 모이어티는 상기 노광에 의하여 해리 가능한 탄소-불소 결합을 적어도 하나 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 2

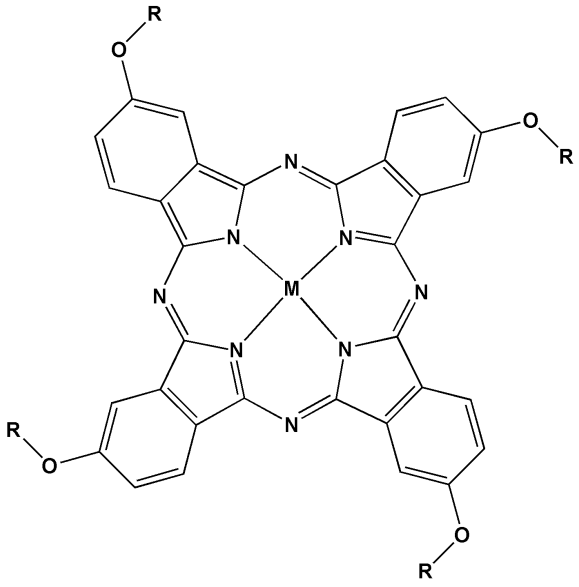
제 1 항에 있어서,

상기 가교성 분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

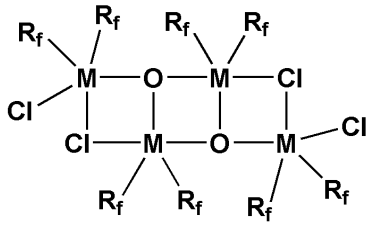
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(여기서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

R과 Rf는 $-C_aF_bH_c(N,P)_d(S,O)_e$로서, a는 1 내지 20의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, c는 0 내지 20의 정수로서 $b \geq (a+c)$이고, $(b+c)=2a+2+d$임)

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 가교성 분자는 상기 화학식 1의 구조를 갖고,

R은 $-C_aF_bH_c(S,O)_e$로서 a는 5 내지 10의 정수이고, e는 1 또는 2이고, c는 0 내지 2의 정수인 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 가교성 분자는 상기 화학식 2의 구조를 갖고,

M이 Sn 또는 Zn이고,

R은 $-C_aF_bH_c(S,O)_e$로서 a는 5 내지 10의 정수이고, e는 1 또는 2이고, c는 0 내지 2의 정수인 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

R은 $-CF_2CHF-O-R'$의 구조를 갖고, R'는 $-C_3F_7$, $-C_3OF_7$, $-C_4F_9$, $-C_4OF_9$, $-C_5F_{11}$, $-C_5OF_{11}$, $-C_6F_{13}$, $-C_6OF_{13}$, $-C_7F_{15}$, 및 $-C_7OF_{15}$로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

R은 $-CF_2CHF-O-CF_2C(CF_3)F-O-(CF_2)_2CF_3$ 또는 $-CF_2CHF-O-(CF_2)_3-O-CF_3$인 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 가교성 분자는 상기 화학식 3의 구조를 갖고,

Rf는 $-(CH_2)_p(CF_2)_qCF_3$인 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.(여기서 p는 0 내지 3의 정수이고, q는 2 내지 9의 정수임)

청구항 8

하부막 위에, 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계;

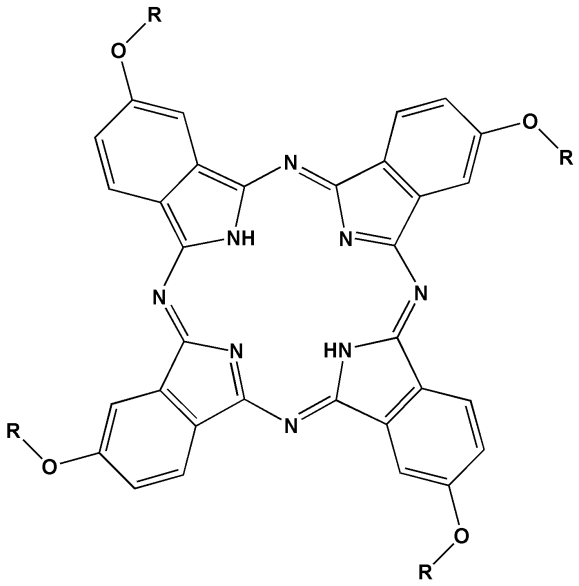
상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계;

포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및

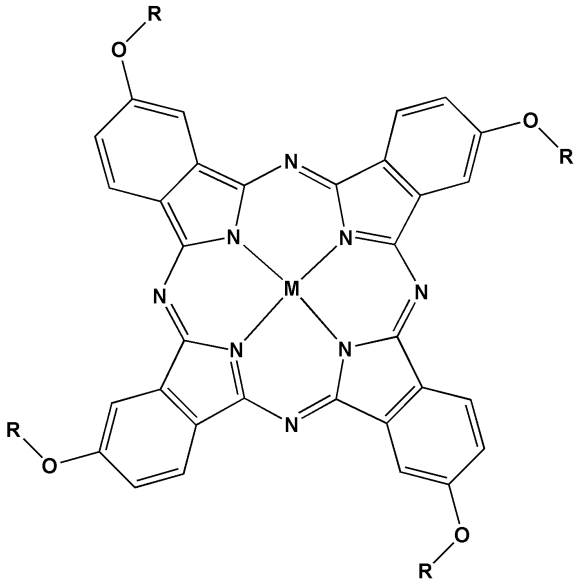
상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계;

를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

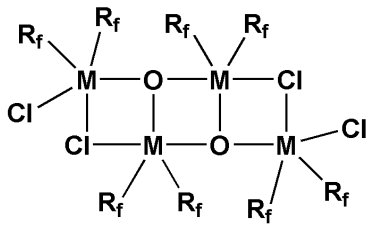
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(여기서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

R과 Rf는 $-C_aF_bH_c(N,P)_d(S,O)_e$로서, a는 1 내지 20의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, c는 0 내지 20의 정수로서 $b \geq (a+c)$이고, $(b+c)=2a+2+d$임)

청구항 9

하부막 위에, 하기 화학식 1 내지 화학식 3-1로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계;

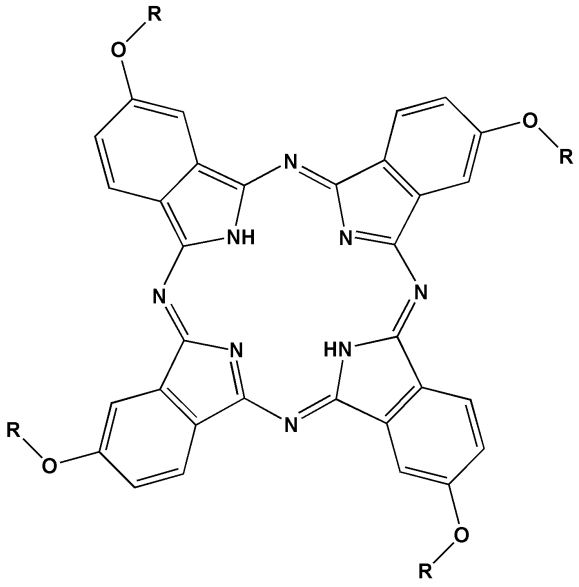
상기 포토레지스트 물질층을 베이킹하는 단계;

포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 베이킹된 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및

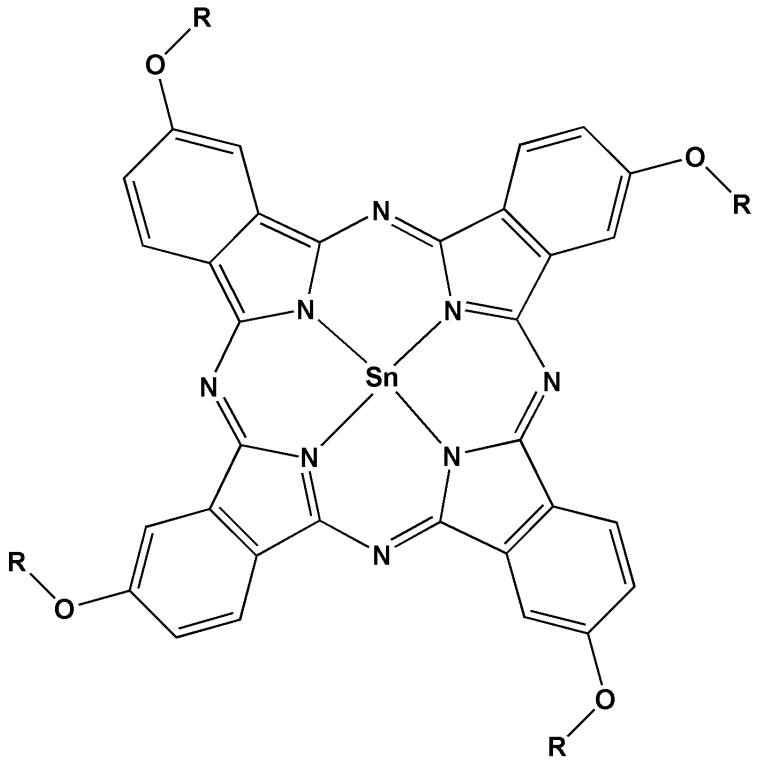
상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계;

를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법.

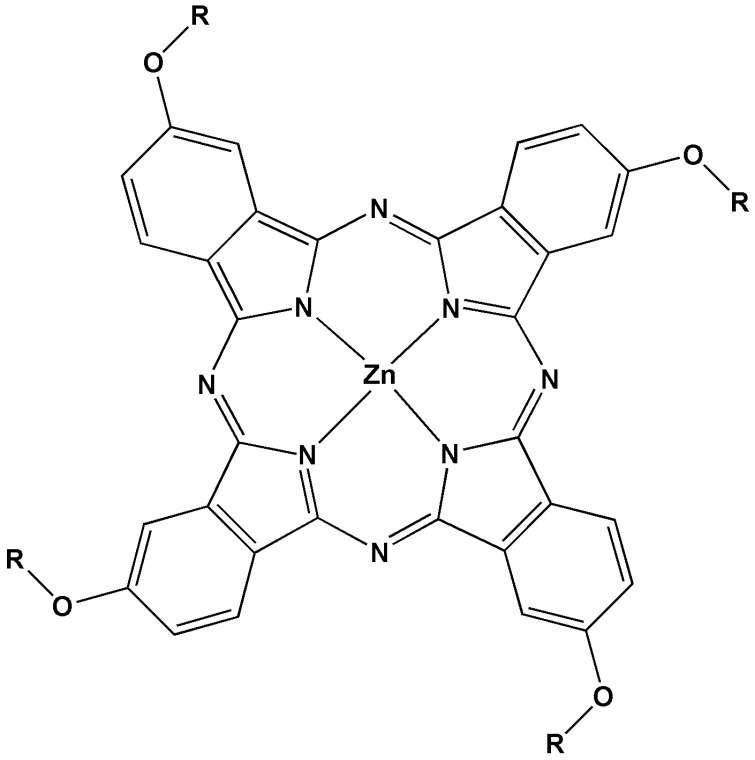
[화학식 1]



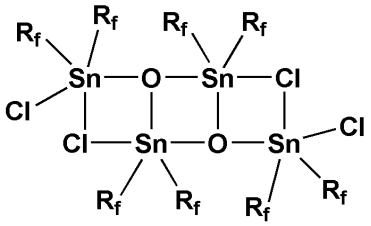
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



[화학식 3-1]



(여기서, R은 $-CF_2CHF-O-R'$의 구조를 갖고, R'는 $-C_3F_7$, $-C_3OF_7$, $-C_4F_9$, $-C_4OF_9$, $-C_5F_{11}$, $-C_5OF_{11}$, $-C_6F_{13}$, $-C_6OF_{13}$, $-C_7F_{15}$, 및 $-C_7OF_{15}$로 구성되는 군으로부터 선택되고, Rf는 $-(CH_2)_p(CF_2)_qCF_3$의 구조를 갖고, p는 0 내지 10의 정수이고, q는 2 내지 9의 정수임)

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층은 광산 발생제(photoacid generator, PAG)를 불포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반도체 장치의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 패턴 붕괴가 방지되고 내식각성, 감도 및 해상도가 크게 향상된 초미세 패턴을 형성하는 것이 가능하고, 우수한 CD 산포를 갖는 반도체 장치를 저렴하게 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 극자외선 리소그래피 기술을 적용하기 위해서는 극자외선 광자의 효용성을 극대화시키는 것이 요구된다. 광조사에 의하여 용해도가 효과적으로 변화되고, 적절한 용제를 써서 현상하였을 때 패턴 붕괴 없이 초미세 패턴을 형성할 수 있는 포토레지스트 물질의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

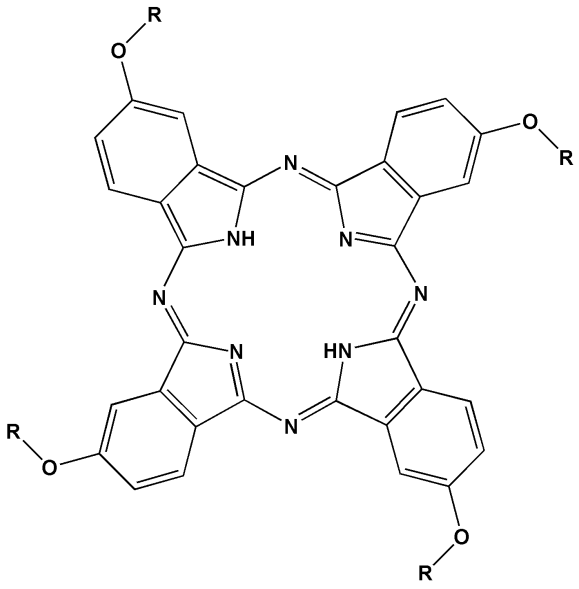
[0003] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 패턴 붕괴가 방지되고 내식각성, 감도 및 해상도가 크게 향상된 초미세 패턴을 형성하는 것이 가능하고, 우수한 CD 산포를 갖는 반도체 장치를 저렴하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명은 상기 기술적 과제를 이루기 위하여, 하부막 위에, 분자량이 1000 내지 4000인 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계; 포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계를 포함하고, 상기 가교성 분자는 과불화알킬 모이어티(perfluoro alkyl moiety)를 포함하고, 상기 과불화알킬 모이어티는 상기 노광에 의하여 해리 가능한 탄소-불소 결합을 적어도 하나 포함하는 반도체 장치의 제조 방법을 제공한다.

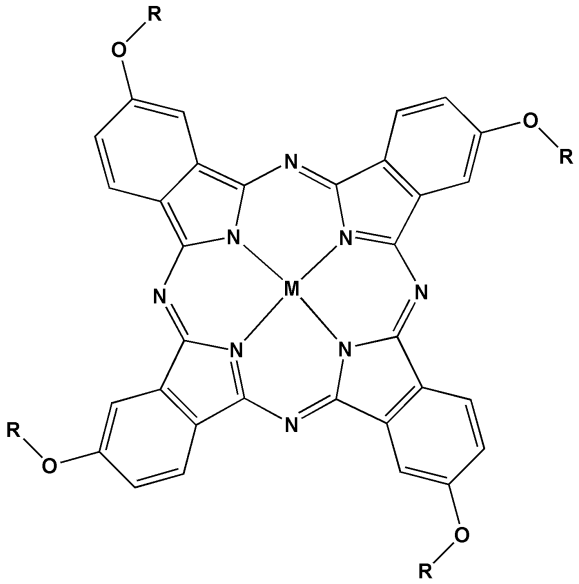
[0005] 본 발명의 다른 태양은 하부막 위에, 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계; 포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법을 제공한다.

[0006] [화학식 1]



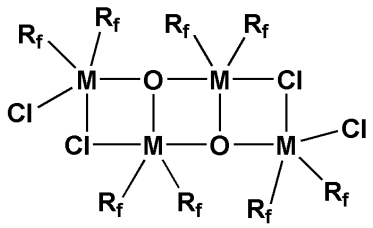
[0007]

[0008] [화학식 2]



[0009]

[0010] [화학식 3]



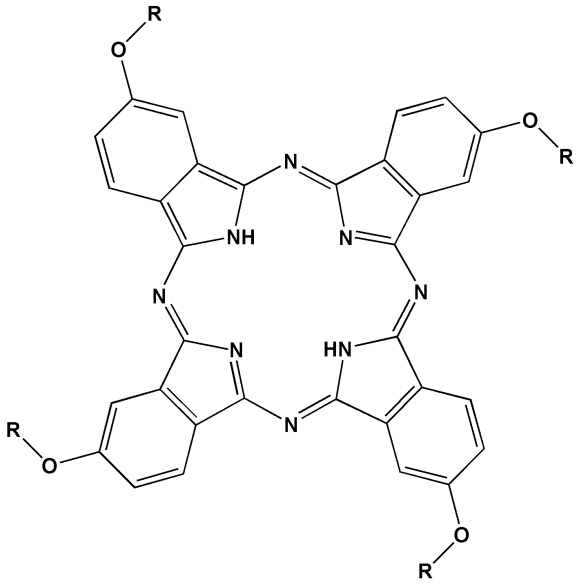
[0011]

[0012] (여기서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상이고,

[0013] R과 Rf는 $-C_aF_bH_c(N,P)_d(S,O)_e$로서, a는 1 내지 20의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, c는 0 내지 20의 정수로서 b≥(a+c)이고, (b+c)=2a+2+d임)

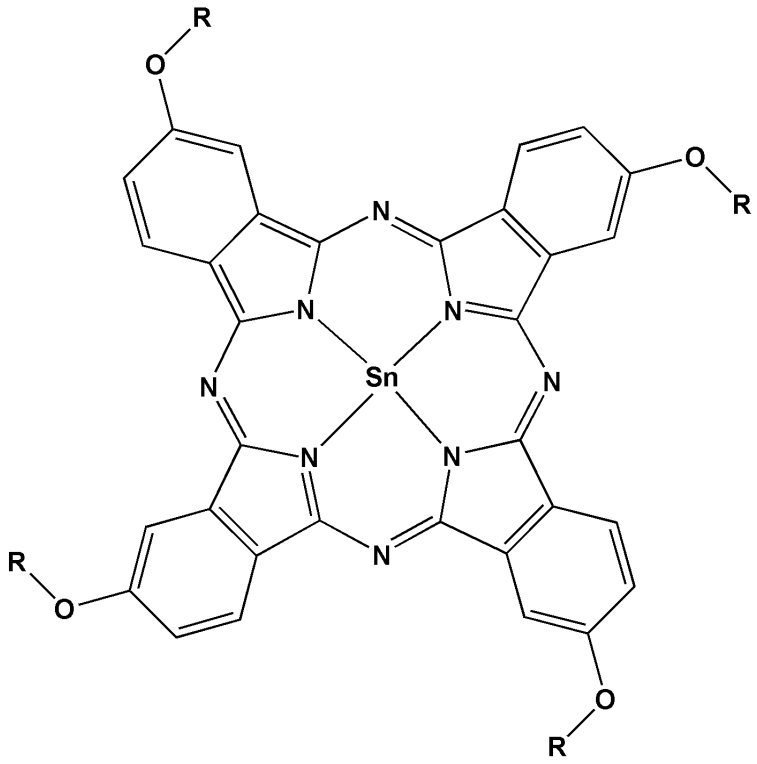
[0014] 본 발명의 또 다른 태양은 하부막 위에, 하기 화학식 1 내지 화학식 3-1로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 가교성 분자를 포함하는 포토레지스트 물질층을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 물질층의 일부 영역을 노광시키는 단계; 상기 포토레지스트 물질층을 베이킹하는 단계; 포토레지스트 패턴을 형성하기 위하여 베이킹된 상기 포토레지스트 물질층의 노광되지 않은 부분을 제거하는 단계; 및 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 하부막을 처리하는 단계를 포함하는 반도체 장치의 제조 방법을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



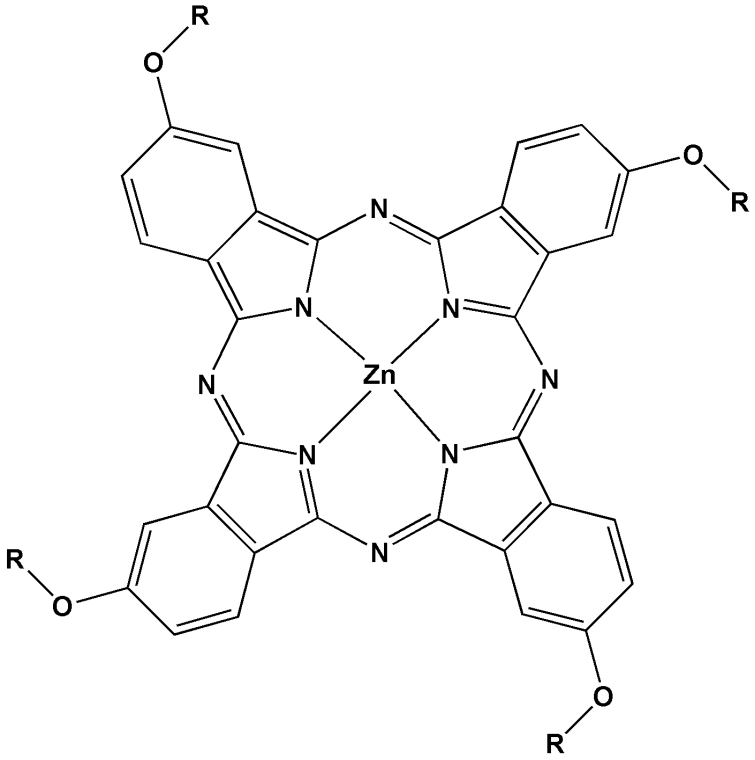
[0016]

[0017] [화학식 2-1]



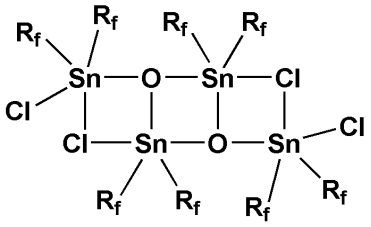
[0018]

[0019] [화학식 2-2]



[0020]

[0021] [화학식 3-1]



[0022]

[0023] (여기서, R은 $-CF_2CHF-O-R'$의 구조를 갖고, R'는 $-C_3F_7$, $-C_3OF_7$, $-C_4F_9$, $-C_4OF_9$, $-C_5F_{11}$, $-C_5OF_{11}$, $-C_6F_{13}$, $-C_6OF_{13}$, $-C_7F_{15}$, 및 $-C_7OF_{15}$로 구성되는 군으로부터 선택되고, Rf는 $-(CH_2)_p(CF_2)_qCF_3$의 구조를 갖고, p는 0 내지 3의 정수이고, q는 2 내지 9의 정수임)

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 가교성 분자 및 반도체 장치의 제조 방법에 따르면, 패턴 붕괴가 방지되고 내식각성, 감도 및 해상도가 크게 향상된 초미세 패턴을 형성하는 것이 가능하고, 우수한 CD 산포를 갖는 반도체 장치를 저렴하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실시예 9에 따라 전자빔 리소그래피를 진행하여 $SnPc-PFAE_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

도 2는 실시예 10에 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 $SnPc-PFAE_M$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

도 3은 실시예 11에 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 $ZnPc-PFAE_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

도 4는 실시예 12에 따라 극자외선 노광을 실시하여 $SnPc-PFAE_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된

것을 확인한 이미지들이다.

도 5는 실시예 13에 따라 극자외선 노광을 실시하여 SnPc-PFAE$_M$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

도 6은 실시예 14에 따라 극자외선 노광을 실시하여 ZnPc-PFAE$_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

도 7은 비교예 1, 2, 및 실시예 5, 7, 및 8의 포토레지스트 물질에 대하여 수행한 건식각 속도 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.

도 9a 내지 도 9e는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위하여 공정 순서에 따라 도시한 단면도들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 포토레지스트 조성물은 분자량이 약 1000 내지 약 4000인 가교성 분자와 용매를 포함한다.

[0028] 상기 가교성 분자는 복수의 $-CH_{3-i}X_i$ 그룹(여기서, X는 할로겐족 원소이고, i는 1 내지 3의 정수)을 포함할 수 있으며, 상기 $-CH_{3-i}X_i$ 그룹은 특정 파장의 빛 또는 전자빔(e-beam)을 조사함으로써 해리되어 라디칼을 형성할 수 있으며, 해리된 다른 라디칼과 공유 결합을 형성할 수 있다. 또한 상기 가교성 분자는 상기 특정 파장의 빛 또는 전자빔이 조사된 영역에서 자신의 복수의 상기 $-CH_{3-i}X_i$ 그룹이 다른 가교성 분자(들)의 $-CH_{3-i}X_i$ 그룹과 복수의 공유 결합을 형성함으로써 거대 분자를 형성할 수 있다.

[0029] 일부 실시예들에 있어서, 상기 할로겐족 원소는 염소 또는 불소일 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 과불화알킬의 모이어티(perfluoro alkyl moiety)를 포함할 수 있다. 상기 과불화알킬 모이어티는 상기 특정 파장의 빛 또는 전자빔의 조사에 의하여 해리 가능한 탄소-불소 결합을 적어도 하나 포함할 수 있다. 비록 전자빔 자체는 빛이 아니지만 이하에서는 '빛'은 편의상 전자빔을 포함하고, '상기 가교성 분자를 빛에 노출시키는 것' 또는 '노광'은 상기 가교성 분자를 전자빔에 노출시키는 것을 포함한다.

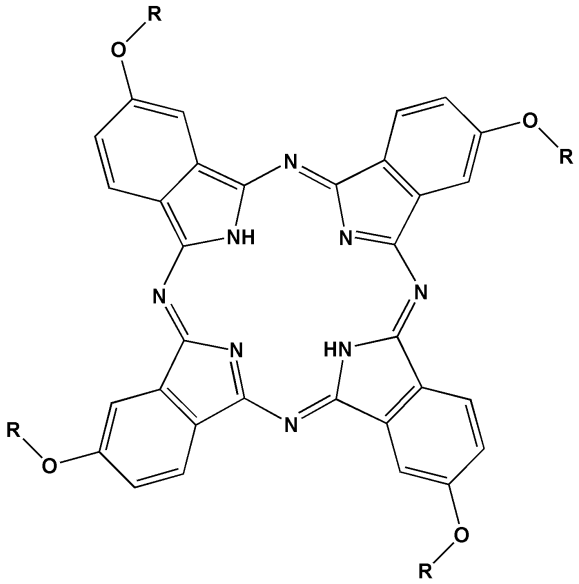
[0030] 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 프탈로시아닌 골격에 상기 과불화알킬 모이어티가 둘 이상 결합된 분자일 수 있다. 상기 과불화알킬 모이어티는 $-CH_{3-i}X_i$ 그룹을 포함할 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 과불화알킬 모이어티는 $-C_aF_bH_c(N,P)_d(S,O)_e$의 구조를 가질 수 있으며, 그에 대해서는 뒤에서 더욱 상세하게 설명한다.

[0031] 여기서 $(N,P)_d$는 상기 과불화알킬 모이어티에 포함된 질소(N)와 인(P)의 수가 d개인 것을 의미하고, $(S,O)_e$는 상기 과불화알킬 모이어티에 포함된 황(S)과 산소(O)의 수가 e개인 것을 의미한다.

[0032] 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 금속을 함유하는 금속 유기 화합물일 수 있다. 상기 금속은, 예를 들면, 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 금속에 프탈로시아닌 골격이 배위된 금속 유기 화합물일 수 있다.

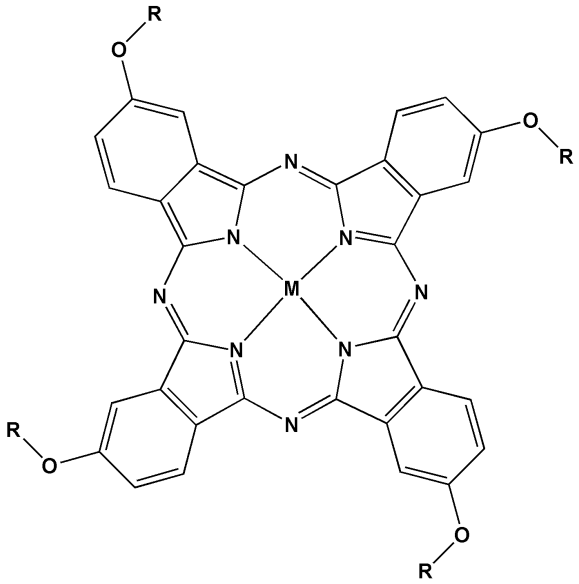
[0033] 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0034] [화학식 1]



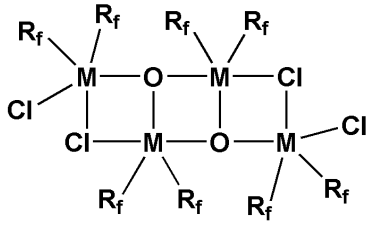
[0035]

[0036] [화학식 2]



[0037]

[0038] [화학식 3]



[0039]

[0040] 여기서, M은 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

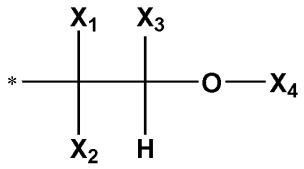
[0041] 또, R과 Rf는 각각 $-C_aF_bH_c(N,P)_d(S,O)_e$로 표현 가능한 구조를 갖고, a는 1 내지 20의 정수이고, d 및 e는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이고, c는 0 내지 20의 정수로서 $b \geq (a+c)$이고, $(b+c)=2a+2+d$이다. 상기 R과 R_f는

각각 앞서 언급한 $-CH_{3-i}X_i$ 그룹을 포함할 수 있다.

[0042] 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 구조를 갖고, R은 $-C_aF_bH_c(S,O)_e$로서 a는 5 내지 10의 정수이고, e는 1 또는 2이고, c는 0 내지 2의 정수일 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, R은 $-CF_2CHF-O-R'$의 구조를 갖고, R'는 $-C_3F_7$, $-C_3OF_7$, $-C_4F_9$, $-C_4OF_9$, $-C_5F_{11}$, $-C_5OF_{11}$, $-C_6F_{13}$, $-C_6OF_{13}$, $-C_7F_{15}$, 및 $-C_7OF_{15}$로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, R'은 $-C_mF_{2m}-O-C_nF_{2n+1}$의 구조를 갖고, m과 n은 각각 1 이상의 정수로서 (m+n)은 3 내지 7의 정수일 수 있다.

[0043] 일부 실시예들에 있어서, 상기 R은 하기 화학식 4로 나타내는 작용기를 포함할 수 있다.

[0044] [화학식 4]

[0045] 

[0046] 화학식 4에서, X_1, X_2, 및 X_3는 각각 독립적으로 할로겐이고, X_4는 탄소수 1 내지 10의 퍼할로겐화 알킬기(perhalogenated alkyl group) 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼할로겐화 알킬 에테르 할로겐화 알킬기(perhalogenated alkyl ether halogenated alkyl group)을 포함할 수 있다.

[0047] 일부 실시예들에 있어서, 화학식 4의 X_1, X_2, 및 X_3는 불소이고, X_4는 탄소수 1 내지 10의 과불화 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 퍼불화 알킬 에테르 불화 알킬기(perfluoroalkyl ether fluoroalkyl group)을 포함할 수 있다.

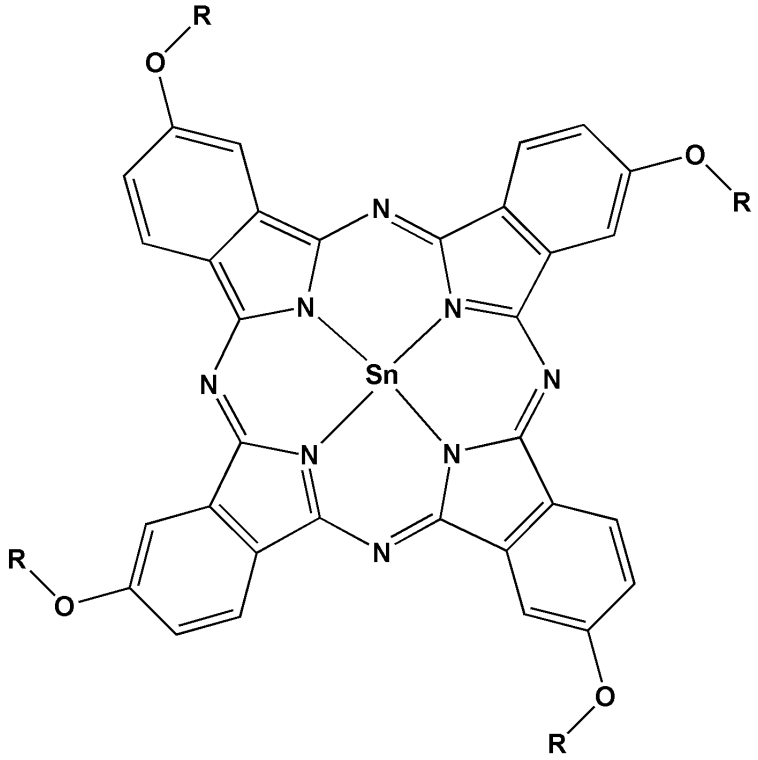
[0048] 일부 실시예들에 있어서, 상기 R은 $-CF_2CHF-O-CF_2C(CF_3)F-O-(CF_2)_2CF_3$ 또는 $-CF_2CHF-O-(CF_2)_3-O-CF_3$일 수 있다.

[0049] 화학식 2에서 금속 M에 연결된 복수의 선들은 공유 결합을 의미할 수도 있고, 배위 결합을 의미할 수도 있다. 일부 실시예들에 있어서, 화학식 2의 금속 M에 연결된 복수의 선들 중 일부는 공유 결합을 의미하고 다른 일부는 배위 결합을 의미할 수 있다.

[0050] 화학식 3에서 산소에 결합된 세 개의 선들은 산소-캡핑된 트라이머 결합(oxygen-capped trimer bond)일 수 있다.

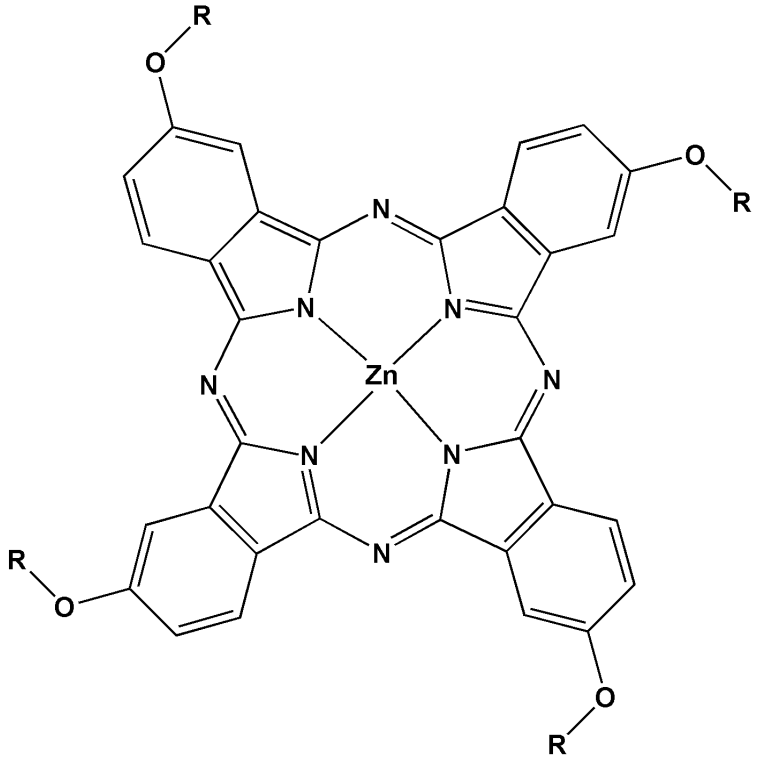
[0051] 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 3-1 중의 어느 하나 이상일 수 있다.

[0052] [화학식 2-1]



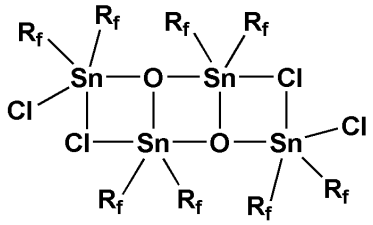
[0053]

[0054] [화학식 2-2]



[0055]

[0056] [화학식 3-1]



[0057]

[0058] 여기서, R과 Rf는 화학식 1 내지 화학식 3을 참조하여 설명한 바와 동일할 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, R은 $-CF_2CHF-O-R'$의 구조를 갖고, R'는 $-C_3F_7$, $-C_3OF_7$, $-C_4F_9$, $-C_4OF_9$, $-C_5F_{11}$, $-C_5OF_{11}$, $-C_6F_{13}$, $-C_6OF_{13}$, $-C_7F_{15}$, 및 $-C_7OF_{15}$로 구성되는 군으로부터 선택되고, Rf는 $-(CH_2)_p(CF_2)_qCF_3$의 구조를 가질 수 있다. 이 때, p는 0 내지 10 또는 0 내지 3의 정수이고, q는 0 내지 10, 2 내지 9, 또는 0 내지 5의 정수이다. 일부 실시예들에 있어서, q는 2p보다 더 크거나 같을 수 있다.

[0059] 화학식 2-1 및 화학식 2-2에서 금속 Sn 및 Zn에 연결된 복수의 선들은 공유 결합을 의미할 수도 있고, 배위 결합을 의미할 수도 있다. 일부 실시예들에 있어서, 화학식 2-1 및 화학식 2-2의 금속 Sn 및 Zn에 연결된 복수의 선들 중 일부는 공유 결합을 의미하고 다른 일부는 배위 결합을 의미할 수 있다.

[0060] 일부 실시예들에 있어서, 상기 가교성 분자는 약 1000 내지 약 5000, 약 1200 내지 약 4800, 약 1400 내지 약 4600, 약 1600 내지 약 4400, 약 1800 내지 약 4200, 약 2000 내지 약 4000, 또는 이들 수치들 사이의 임의의 범위의 분자량을 가질 수 있다. 상기 가교성 분자의 분자량이 상기 범위 내에 속함으로써 적절한 분산성과 내식각성을 확보할 수 있다.

[0061] 화학식 1 내지 화학식 3의 구조를 갖는 가교성 분자는 노광에 의해 과불화된 모이어티가 EUV의 조사에 의하여 용이하게 크로스링킹될 수 있고, 패턴 붕괴(pattern collapse)가 방지되도록 비교적 강한 가교 결합이 얻어진다. 또한 상기 가교성 분자에 함유된 금속으로 인해 내식각성이 크게 향상될 수 있다. 나아가 상기 가교성 분자가 갖는 프탈로시아닌 구조 및 금속 클러스터 구조는 통상적인 유기물 기반의 비화학증폭형 레지스트에 비하여 더 우수한 감도 및 해상도를 가능하게 한다. 또, 종래에는 미세 패턴을 형성하기 위해 리소-에치-리소-에치(litho-etch-litho-etch, LELE) 공정과 같이 복잡한 공정을 이용해야 했기 때문에 최종적으로 생성된 패턴의 CD(critical dimension) 산포가 불량하였다. 그러나, 화학식 1 내지 화학식 3의 구조를 갖는 가교성 분자를 이용하면, 패턴 붕괴가 방지되고 내식각성이 우수한 초미세 패턴을 단일 리소그래피 공정으로 얻을 수 있기 때문에 우수한 CD 산포를 얻을 수 있고 제조 비용도 절감될 수 있다.

[0062] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

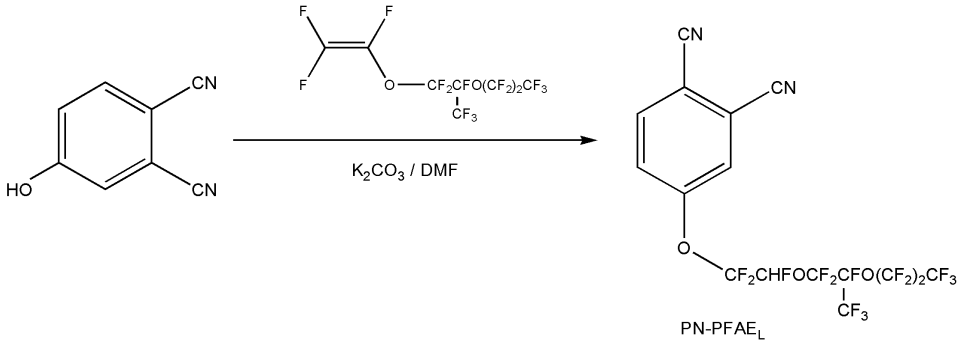
[0063] <실시예 1> 고불소화 알킬 에테르 사슬(L-type)이 도입된 프탈로나이트릴의 합성($PN\text{-}PFAE_L$)

[0064] 100 cm^3 2구 둥근 플라스크 내에 4-히드록시프탈로나이트릴(4-hydroxyphthalonitrile) (3.0 g, 20.8 mmol), 2-(헵타플루오로프로폭시)헥사플루오로프로필 트리플루오로비닐 에테르 (2-(heptafluoropropoxy)hexafluoropropyl trifluorovinyl ether) (13.5 g, 31.2 mmol), 탄산 칼륨 (K_2CO_3) (5.8 g, 41.6 mmol) 및 디메틸포름아미드 (dimethylformamide) (DMF, 35 cm^3)를 투입하였다. 반응 용액을 60 ℃에서 3 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각하였다. 반응물은 디에틸에테르(diethyl ether) (30 cm^3)로 희석 후 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척 및 추출하고, 무수 황산 마그네슘 (magnesium persulfate; $MgSO_4$)을 사용하여 잔존 수분을 제거하였다. 감압 조건에서 농축하여 얻은 용액은 디메틸에테르를 이용하여 진공 하에 실리카 칼럼에 통과시켰다. 통과된 용액을 농축 후 크로마토그래피 (실리카겔, 에틸아세테이트:헥산(hexane) = 1:3) 방법을 통해 정제를 진행하여 액체의 $PN\text{-}PFAE_L$을 수득하였다 (5.5 g 수득률 : 46%).

[0065] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 7.87 (d, J = 8.6 Hz, 1H, ArH), 7.61 (s, 1H, ArH), 7.56 (d, J = 8.7 Hz, 1H, ArH), 6.12 (d, J = 53.3 Hz, 1H, CF_2CFHO).

[0066] 하기 반응식 1은 프탈로시아닌의 전구체인 고불소화 알킬 에테르기(L-type)가 치환된 프탈로나이트릴(perfluoroalkyl ether(L) substituted phthalonitrile, PN-PFAE$_L$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0067] <반응식 1>



[0068]

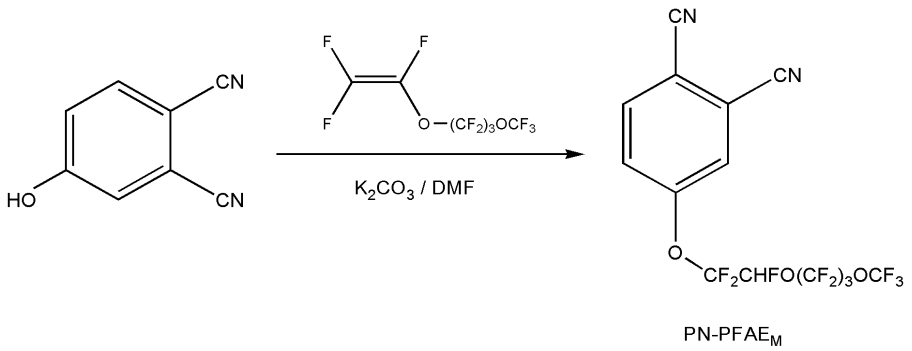
[0069] <실시예 2> 고불소화 알킬 에테르 사슬(M-type)이 도입된 프탈로나이트릴의 합성(PN-PFAE$_M$)

[0070] 100 cm^3 2구 둥근 플라스크 내에 4-히드록시프탈로나이트릴 (2.0 g, 13.9 mmol), 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로-1-(트리플루오로메톡시)-3-[(1,2,2-트리플루오로비닐)옥시]프로판(1,1,2,2,3,3-hexafluoro-1-(trifluoromethoxy)-3-[(1,2,2-trifluorovinyl) oxy]propane) (6.9 g, 20.8 mmol), 탄산칼륨 (3.8 g, 27.8 mmol) 및 DMF(20 cm^3)를 투입하였다. 반응 용액을 60 ℃에서 3 시간 동안 교반하고, 상온으로 냉각하였다. 반응물은 디에틸에테르 (30 cm^3)로 희석 후 물과 포화 염화나트륨 수용액으로 세척 및 추출하고, 황산마그네슘(magnesium persulfate; $MgSO_4$)을 사용하여 잔존 수분을 제거하였다. 감압 조건에서 농축하여 얻은 용액은 디에틸에테르를 이용하여 진공 하에 실리카 칼럼에 통과시켰다. 통과된 용액을 농축 후 크로마토그래피 (실리카겔, 에틸아세테이트:헥산 = 1:3)방법을 통해 정제를 진행하여 액체의 PN-PFAE$_M$을 수득하였다 (4.0 g 수득률 : 61%).

[0071] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 7.88 (d, J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 7.64 (s, 1H, ArH), 7.58 (d, J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 6.14 (d, J = 53.2 Hz, 1H, CF_2CFHO).

[0072] 하기 반응식 2는 프탈로시아닌의 전구체인 고불소화 알킬 에테르기(M-type)가 치환된 프탈로나이트릴(perfluoroalkyl ether(M) substituted phthalonitrile, PN-PFAE$_M$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0073] <반응식 2>



[0074]

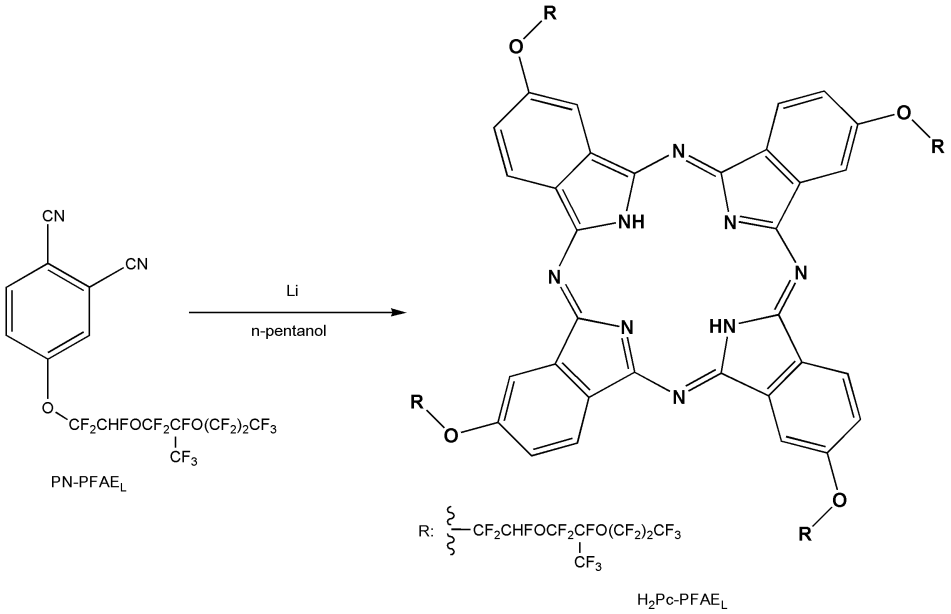
[0075] <실시예 3> 고불소화 알킬 에테르 사슬(L-type)이 치환된 메탈-프리 (metal-free) 프탈로시아닌(perfluoroalkyl ether(L) substituted metal free phthalocyanine, H_2Pc-PFAE$_L$)의 합성

[0076] 50 cm^3 Schlenk 플라스크에 실시예 1의 PN-PFAE$_L$ (1.0 g, 1.7 mmol), 리튬 (0.02 g, 3.5 mmol), n-펜탄올 (15 cm^3)을 첨가하고 12 시간 동안 리플럭스(reflux)를 진행하였다. 상온으로 냉각 후 반응 용액을 2%의 염산 수용액과 메탄올의 1:2 혼합물에 침전시킨 후 고체 침전물을 여과하여 수득하였다. 고체 생성물을 메탄올에 2시간 동안 리플럭스를 진행한 후, 원심분리기를 통해 회수하였고 다시 n-헥산 (n-hexane) 내에서 교반 후 여과하여

생성물을 수득하였다. 진공 건조 후 최종 생성물 H_2Pc-$PFAE_L$ 을 0.07 g 수득하였다 (0.4 g, 수득률: 40%). IR [(KBR): v_{max}, (cm^{-1})] 3292(N-H), 1724, 1616, 1479, 1313, 1242, 1200, 1161, 1124, 993.

[0077] 하기 반응식 3은 고불소화 알킬 에테르기(L-type)가 치환된 프탈로시아닌(perfluoroalkyl ether(L) substituted metal free phthalocyanine, H_2Pc-$PFAE_L$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0078] <반응식 3>



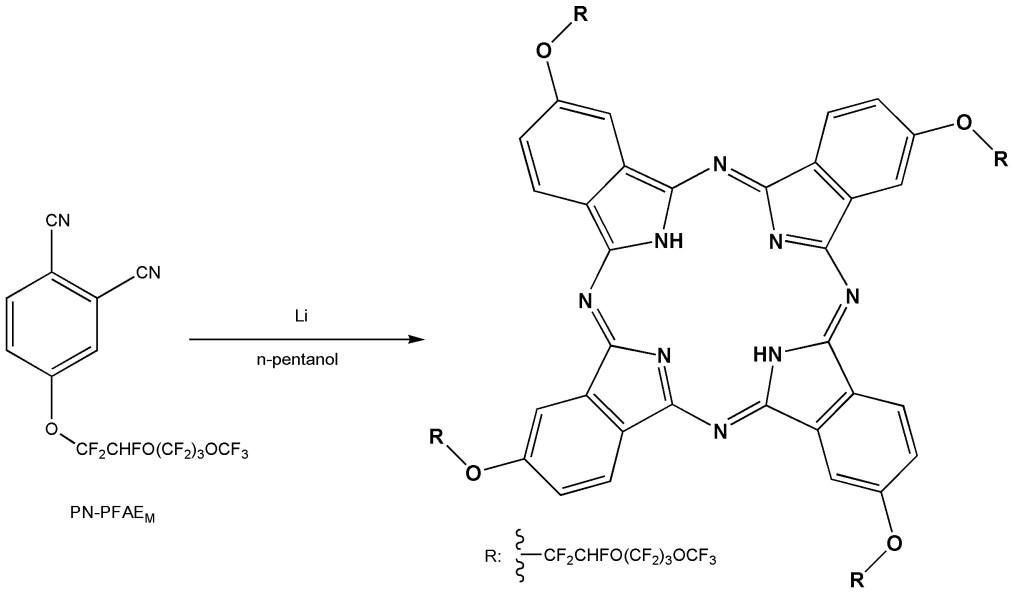
[0079]

[0080] <실시예 4> 고불소화 알킬 에테르 사슬(M-type)이 치환된 메탈-프리 프탈로시아닌 (perfluoroalkyl ether(M) substituted metal free phthalocyanine, H_2Pc-$PFAE_M$)의 합성

[0081] 25 cm^3 Schlenk 플라스크에 실시예 1의 PN-$PFAE_M$ (1.0 g, 2.1 mmol), 리튬 (0.03 g, 4.2 mmol), n-펜탄올 (5 cm^3)을 첨가하고 5 시간 동안 리플럭스를 진행하였다. 상온으로 냉각 후 반응 용액을 2%의 염산 수용액과 메탄올의 1:2 혼합물에 침전시킨 후 고체 침전물을 여과하여 수득하였다. 고체 생성물을 메탄올에 2시간 동안 리플럭스를 진행한 후, 원심분리기를 통해 회수하였고 다시 n-헥산에 교반 후 여과하여 생성물을 수득하였다. 진공 건조 후 최종 생성물 H_2Pc-$PFAE_M$을 0.07 g 수득하였다 (0.3 g, 수득률: 30%). IR [(KBR): v_{max}, (cm^{-1})] 3292, 1724, 1616, 1479, 1344, 1280, 1203, 1126, 989.

[0082] 하기 반응식 4는 고불소화 알킬 에테르기(M-type)가 치환된 프탈로시아닌 (perfluoroalkyl ether(M) substituted metal free phthalocyanine, H_2Pc-$PFAE_M$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0083] <반응식 4>



PN-PFAE$_M$

H_2Pc-PFAE$_M$

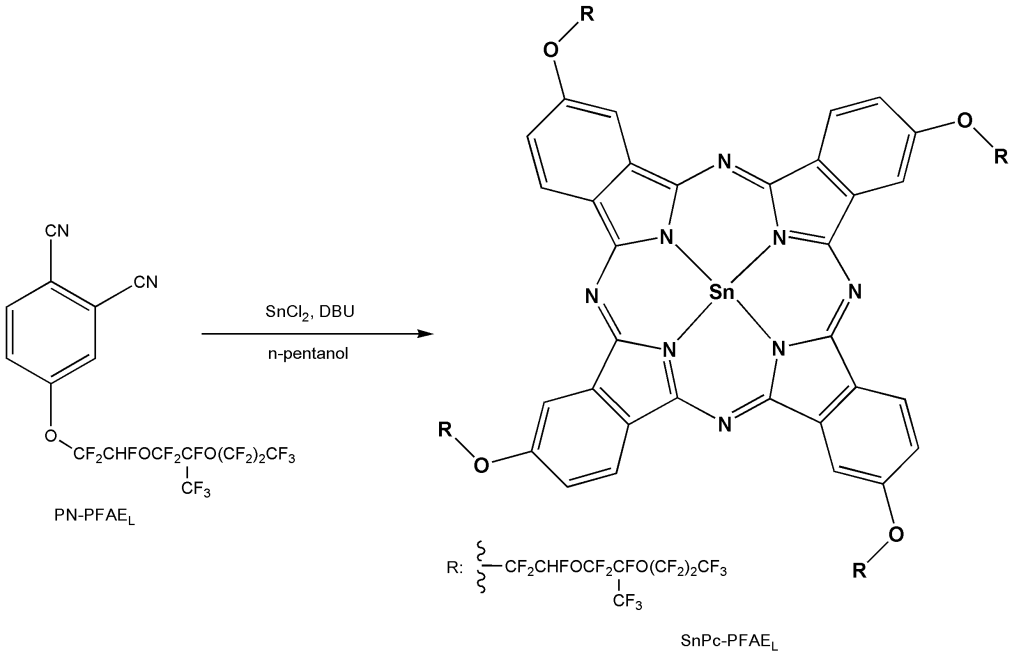
[0084]

[0085] <실시예 5> 고불소화 알킬 에테르 사슬(L-type)이 치환된 주석-프탈로시아닌 (perfluoroalkyl ether(L) substituted tin-phthalocyanine, SnPc-PFAE$_L$)의 합성

[0086] 50 cm^3 둥근 플라스크에 PN-PFAE$_L$ (2.0 g, 3.5 mmol), 염화주석(II)(tin(II) chloride) (0.2 g, 0.9 mmol), 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운덱-7-엔(1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene, DBU)(0.1 g, 0.7 mmol), n-펜탄올 (30 cm^3)을 첨가하고 24 시간 동안 리플럭스를 진행하였다. 상온으로 냉각 후 침전된 생성물을 여과 및 수득하여 메탄올에 1시간동안 리플럭스를 진행하였다. 여과 후 얻어진 고체를 헥산에 1시간 동안 리플럭스를 실시한 뒤 여과하였다. 진공 건조 후 최종 생성물 SnPc-PFAE$_L$을 0.7 g 수득하였다(0.4 g, 수득률: 33%). UV-Vis (THF): λ_{max} (nm) (log ε) 686. IR [(KBR): v_{max}, (cm^{-1})] 3140, 2930, 2730, 2630, 1910, 1770, 1730, 1610, 1480, 1400, 1310, 1260, 1210, 1120, 995.

[0087] 하기 반응식 5는 고불소화 알킬 에테르기(L-type)가 치환된 주석-프탈로시아닌 (perfluoroalkyl ether(L) substituted Tin-Phthalocyanine, SnPc-PFAE$_L$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0088] <반응식 5>



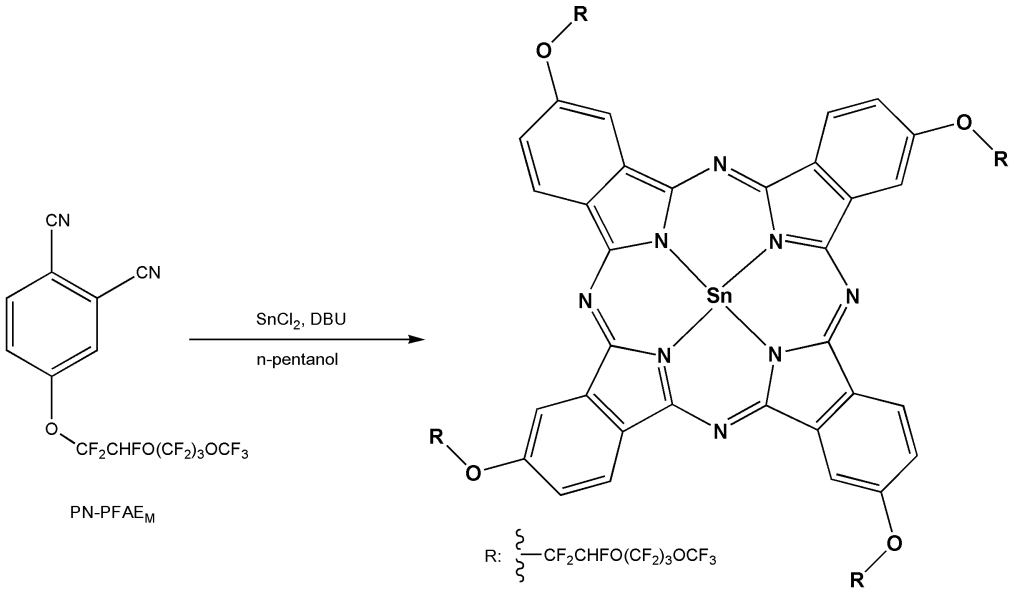
[0089]

[0090] <실시예 6> 고불소화 알킬 에테르 사슬(M-type)이 치환된 주석-프탈로시아닌 (perfluoroalkyl ether(M) substituted tin-phthalocyanine, SnPc-$PFAE_M$)의 합성

[0091] 50 cm^3 둥근 플라스크에 PN-$PFAE_M$ (2.0 g, 4.2 mmol), 염화주석(II)(tin(II) chloride) (0.2 g, 1.3 mmol), 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운덱-7-엔 (1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene, DBU)(0.1 g, 0.8 mmol), n-펜탄올(30 cm^3)을 첨가하고 24 시간 동안 리플럭스를 진행하였다. 상온으로 냉각 후 침전된 생성물을 여과 및 수득하여 메탄올에 1시간동안 리플럭스를 진행하였다. 여과 후 얻어진 고체를 헥산에 1시간 동안 리플럭스를 실시한 뒤 여과하였다. 진공 건조 후 최종 생성물 SnPc-$PFAE_M$을 0.7 g 수득하였다 (0.8 g, 수득률 : 38%).

[0092] 하기 반응식 6은 고불소화 알킬 에테르기(M-type)가 치환된 주석-프탈로시아닌(perfluoroalkyl ether(M) substituted tin-phthalocyanine, SnPc-$PFAE_M$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0093] <반응식 6>



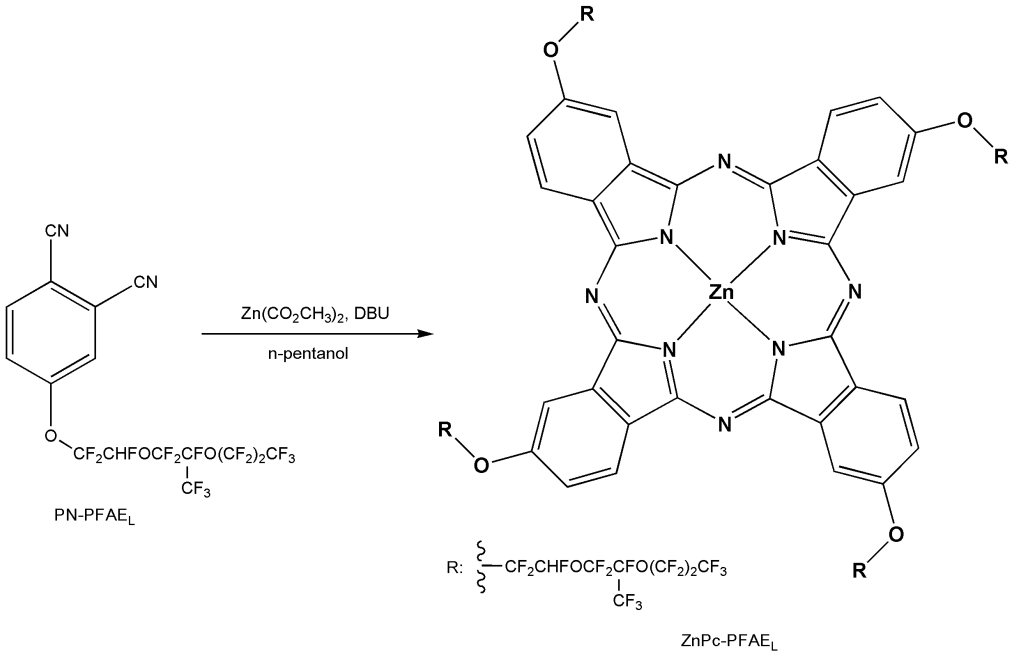
[0094]

[0095] <실시예 7> 고불소화 알킬 에테르 사슬(L-type)이 치환된 아연-프탈로시아닌(perfluoroalkyl ether(L) substituted zinc-phthalocyanine, ZnPc-$PFAE_L$)의 합성

[0096] 50 cm^3 둥근 플라스크에 PN-$PFAE_L$ (0.60 g, 1.04 mmol), 아세트산아연(zinc acetate) (0.05 g, 0.26 mmol), DBU(0.02 g, 0.10 mmol), n-펜탄올 (6 cm^3)을 첨가하고 24 시간 동안 리플럭스를 진행하였다. 상온으로 냉각 후 침전된 생성물을 여과 및 수득하여 메탄올에 1시간동안 리플럭스를 진행하였다. 여과 후 얻어진 고체를 헥산에 1시간 동안 리플럭스를 실시한 뒤 여과하였다. 진공 건조 후 최종 생성물 ZnPc-$PFAE_L$을 0.7 g 수득하였다(0.8 g, 수득률: 38%). UV-Vis (THF): λ_{max} (nm) (log ε) 656. IR [(KBR): v_{max}, (cm^{-1})] 3140, 2930, 2590, 2360, 1720, 1610, 1480, 1400, 1310, 1240, 1190, 1120, 989.

[0097] 하기 반응식 7은 고불소화 알킬 에테르기(L-type)가 치환된 아연-프탈로시아닌(perfluoroalkyl ether(L) substituted zinc-phthalocyanine, ZnPc-$PFAE_L$)의 합성 반응식을 나타낸다.

[0098] <반응식 7>



[0099]

[0100] <실시예 8> 불소화 주석-옥소 클러스터 소재의 합성

[0101] 불소화 주석-옥소 클러스터 소재를 다음의 4단계 방법으로 합성하였다.

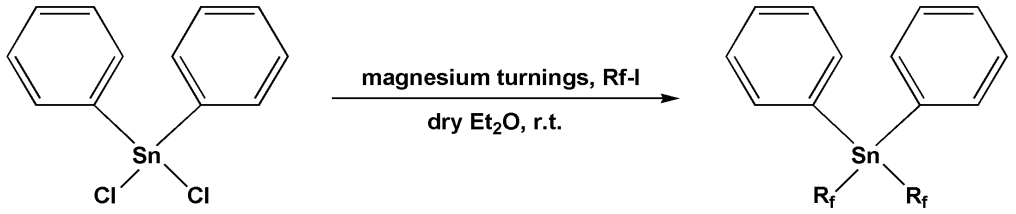
[0102] 제1단계: 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석화합물 Ph_2Sn-R_F(6.2) 합성

[0103] 100 cm^3 1구 둥근 플라스크에 마그네슘 터닝(turning) (0.42 g, 17.45 mmol), 1H,1H,2H,2H-트리데카플루오로-n-옥틸 아이오다이드(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n- octyl iodide) (6.89 g, 14.54 mmol) 및 디에틸에테르(20 cm^3)를 0℃에서 투입하였다. 반응 용액을 상온에서 3 시간 동안 교반 후에, 디페닐디클로라이드(2.0g, 5.82 mmol)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)(20 ml)에 녹여서 만든 용액을 투입하였다. 상온에서 24시간 반응 후, 물 60 ml를 투입하여 반응을 종결하였다. 셀라이트(celite)를 이용하여 생성물을 여과하고, 이를 헥산에 용해시킨 후 농축하였다. 감압 조건에서 농축하여 얻은 용액은 크로마토그래피 (실리카겔, 헥산) 방법을 통해 정제를 진행하여 액상의 Ph_2Sn-R_F(6.2)를 수득하였다 (3.0 g 수득률: 53%).

[0104] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 7.40-7.56 (m, 10H), 2.22-2.48 (m, 4H), 1.38-1.58 (m, 4H)

[0105] 하기 반응식 8-1은 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석화합물 Ph_2Sn-R_F(6.2) 합성을 나타낸 반응식이다.

[0106] <반응식 8-1>



[0107]

[0108] 제2단계: 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석화합물 Cl_2Sn-R_F(6.2) 합성

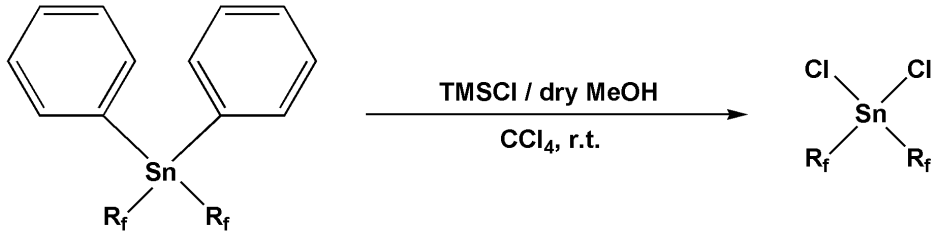
[0109] 100 cm^3 1구 둥근 플라스크에 Ph_2Sn-R_F(6.2) (3.0 g, 3.10 mmol), 트리메틸실릴 클로라이드(trimethylsilyl chloride, TMSCl)(0.78g, 7.13 mmol), 드라이 메탄올(dry methanol, MeOH)(0.50g, 15.51 mmol) 및 사염화메탄(CCl_4, 10ml)을 0℃에서 투입하였다. 반응 용액을 상온에서 12 시간 동안 교반 후에, 감압 조건에서 농축하여

얻은 고체를 헥산에 녹여 재결정을 진행하여 하얀색 고체상의 $Cl_2Sn-R_F(6.2)$를 수득하였다(2.5 g 수득률: 91%).

[0110] ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, ppm): δ = 2.42-2.83 (m, 4H), 1.87-2.07 (m, 4H)

[0111] 하기 반응식 8-2는 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석화합물 $Cl_2Sn-R_F(6.2)$ 합성을 나타낸 반응식이다.

[0112] <반응식 8-2>



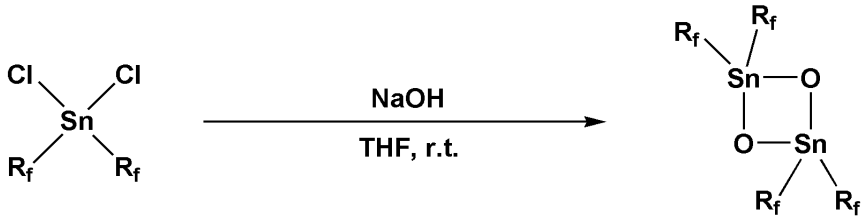
[0113]

[0114] 제3단계: 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석산화물 $[R_F(6.2)SnO]n$ 합성

[0115] 100 cm^3 1구 둥근 플라스크에 $Cl_2Sn-R_F(6.2)$ (2.5 g, 2.83 mmol), 수산화나트륨 용액(4M, 2.12 ml), 및 테트라하이드로퓨란(THF, 20 ml)을 0℃에서 투입하였다. 반응 용액을 상온에서 12 시간 동안 교반 후에, 감압 조건에서 농축하여 얻은 고체를 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, MC)(50 ml), 물(50 ml)로 여러 번 세척 후 건조하여 하얀색 고체의 $[R_F(6.2)SnO]n$를 수득하였다(1.3 g 수득률: 55%).

[0116] 하기 반응식 8-3은 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석산화물 $[R_F(6.2)SnO]n$ 합성을 나타낸 반응식이다.

[0117] <반응식 8-3>



[0118]

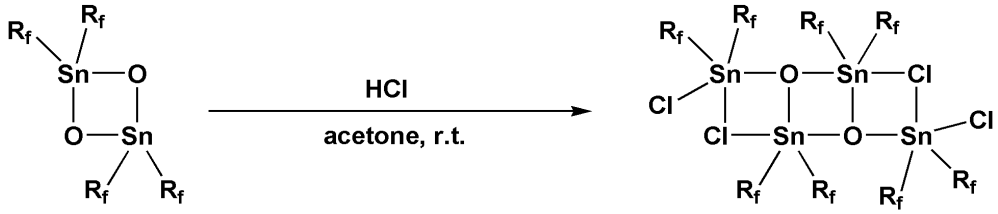
[0119] 제4단계: 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석산화물 $[Cl\{R_F(6.2)\}_2SnOSn\{R_F(6.2)\}_2Cl]_2$ 합성

[0120] 100 cm^3 1구 둥근 플라스크에 $[R_F(6.2)SnO]n$ (1.3 g, 1.57 mmol)을 아세톤(20 ml)에 분산시키고, 염산(4 M, 0.51 ml)을 상온에서 투입하였다. 반응 용액을 상온에서 24 시간 동안 교반 후에, 반응물을 과불화헥산(FC-72, 50 ml)으로 희석시킨 후 메틸렌 클로라이드(methylene chloride, MC)(50 ml), 물(50 ml)을 이용하여 세척한다. 무수 황산 마그네슘(magnesium persulfate; $MgSO_4$)을 사용하여 잔존 수분을 제거하였고, 감압 조건에서 농축하여 얻은 고체를 메틸렌 클로라이드로 재결정하여 하얀색 고체 형태의 최종 물질을 얻었다(0.7g, 수득률: 52%).

[0121] ^1H NMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$, ppm): δ = 2.54-2.76 (m, 16H), 1.57-1.94 (m, 16H)

[0122] 하기 반응식 8-4는 고불소화 알킬 사슬이 치환된 주석산화물 $[Cl\{R_F(6.2)\}_2SnOSn\{R_F(6.2)\}_2Cl]_2$ 합성을 나타낸 반응식이다.

[0123] <반응식 8-4>



[0124]

[0125] <실시예 9> 전자선 리소그라피 - SnPc-PFAE$_L$ 적용

[0126] Si기판 위에 PF-7600 (3M 사)에 용해시킨, 실시예 5에서 합성한 SnPc-PFAE$_L$ 용액 (5 wt/vol%)을 3000 rpm으로 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 100 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 μC/cm^{2}의 전자선(e-beam)을 조사한 후 고불소계 용제인 HFE-7100을 이용하여 20 초간 현상 과정을 진행하여 70 nm 및 100 nm 선폭의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0127] 도 1은 실시예 9에 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 SnPc-PFAE$_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

[0128] <실시예 10> 전자선 리소그라피 - SnPc-PFAE$_M$ 적용

[0129] Si기판 위에 PF-7600(3M 사)에 용해시킨, 실시예 6에서 합성한 SnPc-PFAE$_M$ 용액(5 wt/vol%)을 3000 rpm으로 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 100 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 μC/cm^{2}의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 30 초간 현상 과정을 진행하여 50 nm 및 100 nm 선폭의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0130] 도 2는 실시예 10에 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 SnPc-PFAE$_M$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

[0131] <실시예 11> 전자선 리소그라피 - ZnPc-PFAE$_L$ 적용

[0132] Si기판 위에 PF-7600(3M 사)에 용해시킨, 실시예 7에서 합성한 ZnPc-PFAEL 용액(5 wt/vol%)을 3000 rpm에서 60 초간 스핀코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 100 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 80 keV 가속전압 하에서 50 내지 1,500 μC/cm^{2}의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 10 초간 현상 과정을 진행하여 70 nm 및 100 nm 선폭의 네거티브형 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0133] 도 3은 실시예 11에 따라 전자선 리소그래피를 진행하여 ZnPc-PFAE$_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

[0134] <실시예 12> 극자외선 조사를 통한 패턴 제조 - SnPc-PFAE$_L$ 적용

[0135] Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 5에서 합성한 SnPc-PFAE$_L$의 용액(2 wt/vol%)을 3000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 35 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 방사광 가속기에서 추출한 극자외선(EUV)을 조사한 후 HFE-7100을 이용하여 20 초간 현상 과정을 실시하여 노광량(감도)이 10 내지 200 mJ/cm^{2}에서 용해도가 감소된 네거티브 패턴의 형성을 확인하였다.

[0136] 도 4는 실시예 12에 따라 극자외선 노광을 실시하여 SnPc-PFAE$_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

[0137] <실시예 13> 극자외선 조사를 통한 패턴 제조 - SnPc-PFAE$_M$ 적용

[0138] Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 6에서 합성한 SnPc-PFAE$_M$의 용액(2 wt/vol%)을 3000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 40 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 방사광 가속기에서 추출한 극자외선(EUV)을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 30 초간 현상 과정을 실시하여 노광량(감도)이

10 내지 200 mJ/cm2에서 용해도가 감소된 네거티브 패턴의 형성을 확인하였다.

[0139] 도 5는 실시예 13에 따라 극자외선 노광을 실시하여 $SnPc\text{-}PFAE_M$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

[0140] <실시예 14> 극자외선 조사를 통한 패턴 제조 - $ZnPc\text{-}PFAE_L$ 적용

[0141] Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 7에서 합성한 $ZnPc\text{-}PFAE_L$의 용액(2 wt/vol%)을 3000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 40 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 방사광 가속기에서 추출한 극자외선(EUV)을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 20 초간 현상 과정을 실시하여 노광량(감도)이 4 내지 200 mJ/cm^2에서 용해도가 감소된 네거티브 패턴의 형성을 확인하였다.

[0142] 도 6은 실시예 14에 따라 극자외선 노광을 실시하여 $ZnPc\text{-}PFAE_L$ 레지스트의 네거티브형 레지스트 패턴이 형성된 것을 확인한 이미지들이다.

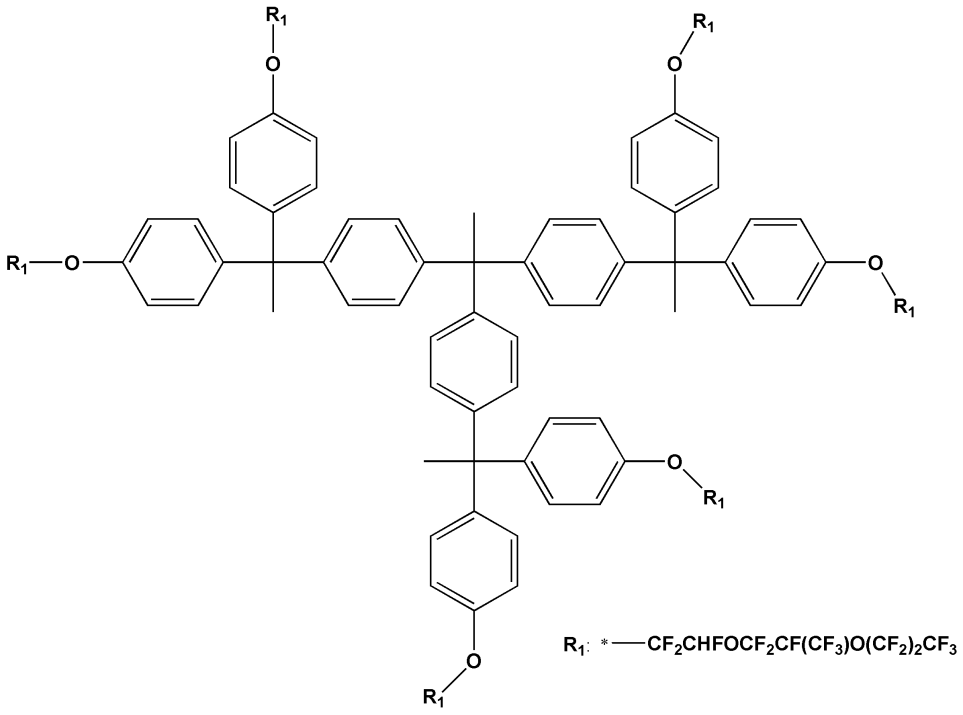
[0143] <실시예 15> 극자외선 조사를 통한 패턴 제조 - 불소화 주석-옥소 클러스터 화합물의 적용

[0144] Si기판 위에 PF-7600에 용해시킨, 실시예 8에서 합성한 불소화 주석-옥소 클러스터 화합물의 용액(2 wt/vol%)을 3000 rpm에서 60 초간 스핀 코팅을 진행한 뒤 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 대략 40 nm 두께의 박막을 형성하였다. 이후 방사광 가속기에서 추출한 극자외선(EUV)을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 20 초간 현상 과정을 실시하여 노광량(감도)이 10 내지 200 mJ/cm^2에서 용해도가 감소된 네거티브 패턴의 형성을 확인하였다.

[0145] <비교예 1>

[0146] 한국특허공개 제10-2020-0098784호에 개시된 제조 방법에 따라 하기 화학식 5의 구조를 갖는 포토레지스트 화합물을 합성하고 $SnPc\text{-}PFAE_L$ 대신 화학식 5의 구조를 갖는 포토레지스트 화합물을 사용한 점을 제외하면 실시예 12와 동일한 방법으로 네거티브 패턴을 형성하였다.

[0147] <화학식 5>



[0148]

[0149] 표 1은 극자외선 노광을 실시한 비교예 1 및 실시예 12 내지 15에서의 감도를 정리한 표이다. 표 1의 감도는 노광량에 대한 현상후 잔류하는 포토레지스트막의 두께의 그래프인 콘트라스트 커브에서 박막의 두께가 1/2인 노광량을 감도로서 채택하였다.

[0150] <표 1>

	포토레지스트 화합물	노광원	감도 (mJ/cm^2)
실시예 12	$SnPc\text{-}PFAE_L$	EUV	25
실시예 13	$SnPc\text{-}PFAE_M$	EUV	20
실시예 14	$ZnPc\text{-}PFAE_L$	EUV	14
실시예 15	tin-oxo cluster compound	EUV	20
비교예 1	화학식 5	EUV	50

[0151]

[0152] 표 1에서 보는 바와 같이 실시예 12 내지 실시예 15의 가교성 물질을 함유하는 포토레지스트 물질은 비교예 1의 포토레지스트 물질에 비하여 현저히 낮은 노광량에 대해서도 패턴이 잘 형성되는 것이 관찰되었다. 따라서 실시예 12 내지 실시예 15의 가교성 물질을 함유하는 포토레지스트 물질은 우수한 감도를 갖는 것을 알 수 있다.

[0153] <비교예 2>

[0154] $SnPc\text{-}PFAE_L$ 대신 DJKP-3239(동진 세미켐사 제조)을 사용한 점을 제외하면 실시예 12와 동일한 방법으로 네거티브 패턴을 형성하였다.

[0155] <실시예 16> 내식각성 평가를 위한 건식각 (dry etching) 공정 진행

[0156] 실시예 5, 7, 8 및 비교예 1 및 2의 포토레지스트 물질의 각각을 PF-7600에 용해시킨 용액(10 wt/vol%)을 Si 기판 위에 1000 rpm으로 60 초간 스핀 코팅을 진행하였다. 이후 110 ℃에서 1 분 동안 가열하여 약 300 nm 내지 약 400 nm 두께의 박막을 형성하였다.

[0157] 그 후 각각의 레지스트 박막에 대하여 60초 및 120초간 식각을 진행하였다. 식각 챔버 내의 압력과 파워는 각각 10 mTorr과 RF 300 W이며, 에칭 가스는 CF_4을 단일로 사용하였다. 더욱 상세하게는, CF_4 가스가 단일 비율로 50 sccm 투입된다. 식각이 완료된 박막은 단차 측정기 (KLA-Tencor사의 알파 스텝 D-500)를 이용하여 식각된 박막의 단차를 분석하여 식각 속도를 계산하였다.

[0158] 도 7은 비교예 1, 2, 및 실시예 5, 7, 및 8의 포토레지스트 물질에 대하여 수행한 건식각 속도 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

[0159] 도 7을 참조하면, 비교예 1 및 2의 포토레지스트 물질에 비하여 실시예 5, 7, 및 8의 포토레지스트 물질의 식각 속도가 현저히 더 느린 것이 확인되었다. 이는 비교예 1 및 2의 포토레지스트 물질에 비하여 실시예 5, 7, 및 8의 포토레지스트 물질의 내식각성이 더 우수함을 의미한다.

[0160] PR 조성물

[0161] 본 발명의 일 태양은 위에서 설명한 포토레지스트 화합물들 중의 1종 이상과 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[0162] 상기 포토레지스트 조성물에 포함되는 용매는 유기 용매를 포함할 수 있다. 상기 유기 용매는 에테르, 알콜, 글리콜에테르, 방향족 탄화수소 화합물, 케톤, 및 에스테르 중 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 유기 용매는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트(PGMEA), 프로필렌글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜부틸에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르아세테이트, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, 4-메틸-2-펜탄올(methyl isobutyl carbion: MIBC), 헥산올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 헵타논, 프로필렌카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 2-히드록시프로피온산에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산에틸, 에톡시아세트산에틸, 히드록시아세트산에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온

산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 피루브산메틸(methyl pyruvate), 피루브산에틸(ethyl pyruvate), 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸 락테이트, 부틸 락테이트, 감마-부티로락톤(gamma-butyrolactone), 메틸-2-히드록시이소부티레이트(methyl 2-hydroxyisobutyrate), 메톡시벤젠(methoxybenzene), n-부틸 아세테이트, 1-메톡시-2-프로필 아세테이트, 메톡시에톡시 프로피오네이트, 에톡시에톡시 프로피오네이트, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0163] 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 포토레지스트 조성물에서, 상기 용매는 상기 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 내지 약 95 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0164] 예시적인 실시예에들에서, 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 포토레지스트 조성물은 계면활성제, 분산제, 흡습제, 및 커플링제 중에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0165] 상기 계면활성제는 상기 포토레지스트 조성물의 코팅 균일성을 향상시키고 습윤성(wettability)을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 상기 계면활성제는 황산 에스테르염, 설폰산염, 인산 에스테르, 비누, 아민염, 4급 암모늄염, 폴리에틸렌글리콜, 알킬페놀에틸렌옥사이드 부가물, 다가 알콜, 질소 함유 비닐 고분자, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 계면활성제는 알킬벤젠설폰산염, 알킬피리디늄염, 폴리에틸렌글리콜, 또는 제4 암모늄염을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 조성물이 상기 계면활성제를 포함하는 경우, 상기 계면활성제는 상기 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 3 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0166] 상기 분산제는 상기 포토레지스트 조성물을 구성하는 각 구성 성분들이 상기 포토레지스트 조성물 내에서 균일하게 분산되도록 하는 역할을 할 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 상기 분산제는 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄(polyvinyl butyral), 폴리비닐피롤리돈, 글루코스, 소듐도데실설페이트, 소듐시트레이트, 올레산, 리놀레산, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 포토레지스트 조성물이 상기 분산제를 포함하는 경우, 상기 분산제는 상기 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0167] 상기 흡습제는 상기 포토레지스트 조성물에서 수분에 의한 악영향을 방지하는 역할을 할 수 있다. 예를 들면, 상기 흡습제는 상기 포토레지스트 조성물에 포함된 금속이 수분에 의해 산화되는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 상기 흡습제는 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르(polyoxyethylene nonylphenolether), 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide), 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 포토레지스트 조성물이 상기 흡습제를 포함하는 경우, 상기 흡습제는 상기 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 10 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0168] 상기 커플링제는 상기 포토레지스트 조성물을 하부 막상에 코팅할 때 상기 하부 막과의 밀착력을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 상기 커플링제는 실란 커플링제를 포함할 수 있다. 상기 실란 커플링제는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐 트리클로로실란, 비닐트리스(β-메톡시에톡시)실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, p-스티릴 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 또는 트리메톡시[3-(페닐아미노)프로필]실란으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기 포토레지스트 조성물이 상기 커플링제를 포함하는 경우, 상기 커플링제는 상기 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.001 중량% 내지 약 5 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0169] 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 포토레지스트 조성물에서, 상기 용매가 유기 용매만으로 이루어지는 경우, 상기 포토레지스트 조성물은 물을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 포토레지스트 조성물 내에서 물 함량은 약 0.001 중량% 내지 약 0.1 중량%일 수 있다.

[0170] 본 발명의 기술적 사상에 의한 포토레지스트 조성물은 노광에 의해 산을 발생하는 PAG(photoacid generator)는 포함하지 않을 수 있다.

[0171] 집적회로 소자의 제조

[0172] 다음에, 본 발명의 기술적 사상에 의한 포토레지스트 조성물을 사용하여 집적회로 소자를 제조하는 방법을 구체적인 예를 들어 설명한다.

[0173] 도 8은 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이

다. 도 9a 내지 도 9e는 본 발명의 기술적 사상에 의한 실시예들에 따른 집적회로 소자의 제조 방법을 설명하기 위하여 공정 순서에 따라 도시한 단면도들이다.

[0174] 도 8 및 도 9a를 참조하면, 공정 P10에서, 본 발명의 기술적 사상에 의한 포토레지스트 물질을 사용하여 하부 막 상에 포토레지스트막(130)을 형성한다. 상기 하부 막은 기판(100)과, 기판(100) 상에 형성된 피처층(110)을 포함할 수 있다.

[0175] 포토레지스트막(130)은 본 발명의 기술적 사상에 의한 포토레지스트 조성물의 구성 요소인 가교성 분자와 용매를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 조성물의 보다 상세한 구성은 위에서 설명한 바와 같다. 또한 상기 포토레지스트 조성물은 PAG를 포함하지 않는다.

[0176] 기판(100)은 반도체 기판을 포함할 수 있다. 피처층(110)은 절연막, 도전막, 또는 반도체막일 수 있다. 예를 들면, 피처층(110)은 금속, 합금, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 산질화물, 금속 산탄화물, 반도체, 폴리실리콘, 산화물, 질화물, 산질화물, 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0177] 예시적인 실시예들에서, 도 9a에 예시한 바와 같이, 피처층(110) 상에 포토레지스트막(130)을 형성하기 전에 피처층(110) 상에 하부 막(120)을 형성할 수 있다. 이 경우, 포토레지스트막(130)은 하부 막(120) 위에 형성될 수 있다. 하부 막(120)은 포토레지스트막(130)이 하부의 피처층(110)으로부터 받을 수 있는 악영향을 막아주는 역할을 할 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 하부 막(120)은 KrF 엑시머 레이저용, ArF 엑시머 레이저용, EUV 레이저용, 또는 다른 임의의 광원용 유기 또는 무기 ARC(anti-reflective coating) 재료로 이루어질 수 있다. 예시적인 실시예들에서, 하부 막(120)은 BARC(bottom anti-reflective coating) 막 또는 DBARC(developable bottom anti-reflective coating) 막으로 이루어질 수 있다. 다른 예시적인 실시예들에서, 하부 막(120)은 흡광 구조를 갖는 유기 성분을 포함할 수 있다. 상기 흡광 구조는, 예를 들면, 하나 이상의 벤젠 고리 또는 벤젠 고리들이 퓨즈된 구조의 탄화수소 화합물일 수 있다. 하부 막(120)은 약 1 nm 내지 약 100 nm의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예시적인 실시예들에서, 하부 막(120)은 생략 가능하다.

[0178] 포토레지스트막(130)을 형성하기 위하여, 하부 막(120) 상에 본 발명의 기술적 사상에 의한 포토레지스트 조성물을 코팅한 후 열처리할 수 있다. 상기 코팅은 스핀 코팅(spin coating), 스프레이 코팅(spray coating), 딥 코팅(dip coating) 등의 방법에 의해 수행될 수 있다. 상기 포토레지스트 조성물을 열처리하는 공정은 약 80 ℃ 내지 약 300℃의 온도에서 약 10 초 내지 약 100 초 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 포토레지스트막(130)의 두께는 하부 막(120)의 두께의 수 십 배 내지 수 백 배일 수 있다. 포토레지스트막(130)은 약 10 nm 내지 약 1 μm의 두께로 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0179] 도 8 및 도 9b를 참조하면, 공정 P20에서 포토레지스트막(130) 중 일부인 제1 영역(132)을 노광하여 제1 영역(132)에서 가교성 분자의 과불화된 모이어티가 크로스링킹되어 현상액에 의하여 제거되기 어려운 거대 분자를 형성하게 된다. 본 발명이 특정 이론에 의하여 한정되는 것은 아니나, 과불화된 모이어티가 크로스링킹되는 메커니즘은 R.D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, CRC Press, 2004, p. 164에 상세하게 설명되어 있다.

[0180] 노광된 제1 영역(132)의 가교성 분자들이 서로 결합되어 거대 분자를 형성하고, 노광되지 않은 제2 영역(134)의 가교성 분자들은 서로 결합되지 않는다. 따라서, 크로스링킹된 거대 분자와 크로스링킹되지 않은 가교성 분자들 사이에 용해도 차이가 생기게 된다. 또한 상기 포토레지스트막(130)은 광산 발생제(photoacid generator, PAG)를 포함하지 않기 때문에 노광후 베이킹(post exposure bake, PEB) 과정에서 산이 확산됨으로써 발생할 수 있는 해상도 저하가 방지될 수 있다.

[0181] 예시적인 실시예들에서, 포토레지스트막(130)의 제1 영역(132)을 노광하기 위하여, 복수의 차광 영역(light shielding area)(LS) 및 복수의 투광 영역(light transmitting area)(LT)을 가지는 포토마스크(140)를 포토레지스트막(130) 상의 소정의 위치에 얼라인하고, 포토마스크(140)의 복수의 투광 영역(LT)을 통해 포토레지스트막(130)의 제1 영역(132)을 노광할 수 있다. 포토레지스트막(130)의 제1 영역(132)을 노광하기 위하여 KrF 엑시머 레이저(248 nm), ArF 엑시머 레이저(193nm), F2 엑시머 레이저(157nm), 또는 EUV 레이저(13.5 nm)를 이용할 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 광원의 종류에 따라 투과형 포토마스크가 아닌 반사형 포토마스크가 사용될 수 있다. 이하에서는 투과형 포토마스크를 중심으로 설명하지만 통상의 기술자는 반사형 포토마스크에 대해서도 동등한 구성에 의하여 노광이 수행될 수 있음을 이해할 것이다.

[0182] 포토마스크(140)는 투명 기판(142)과, 투명 기판(142) 위에서 복수의 차광 영역(LS)에 형성된 복수의 차광 패턴

(144)을 포함할 수 있다. 투명 기판(142)은 석영으로 이루어질 수 있다. 복수의 차광 패턴(144)은 크롬(Cr)으로 이루어질 수 있다. 복수의 차광 패턴(144)에 의해 복수의 투광 영역(LT)이 정의될 수 있다. 본 발명의 기술적 사상에 의하면, 포토레지스트막(130)의 제1 영역(132)을 노광하기 위하여 포토마스크(140) 대신 EUV 노광용 반사형 포토마스크(도시 생략)를 사용할 수도 있다.

[0183] 도 8의 공정 P20에 따라 포토레지스트막(130)의 제1 영역(132)을 노광한 후, 포토레지스트막(130)을 어닐링할 수 있다. 상기 어닐링은 약 50 ℃ 내지 약 400 ℃의 온도에서 약 10 초 내지 약 100 초 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예시적인 실시예들에서, 포토레지스트막(130)을 어닐링하는 동안, 제1 영역(132)에 있는 가교성 분자들 사이의 가교(networking)의 정도가 더욱 증가할 수 있다. 이에 따라, 포토레지스트막(130)의 노광된 제1 영역(132)과 비노광된 제2 영역(134)의 현상액에 대한 용해도 차이가 더욱 커지고 패턴 붕괴가 방지될 수 있다.

[0184] 도 8 및 도 9c를 참조하면, 공정 P30에서, 현상액을 이용하여 포토레지스트막(130)을 현상하여 포토레지스트막(130)의 제2 영역(134)을 제거한다. 그 결과, 포토레지스트막(130)의 노광된 제1 영역(132)으로 이루어지는 포토레지스트 패턴(130P)이 형성될 수 있다.

[0185] 포토레지스트 패턴(130P)은 복수의 개구(OP)를 포함할 수 있다. 포토레지스트 패턴(130P)이 형성된 후, 하부 막(120) 중 복수의 개구(OP)를 통해 노출된 부분을 제거하여 하부 패턴(120P)을 형성할 수 있다.

[0186] 예시적인 실시예들에서, 포토레지스트막(130)의 현상은 NTD(negative-tone development) 공정으로 수행될 수 있다. 이 때, 현상액으로서 노말-부틸 아세테이트(n-butyl acetate) 또는 2-헵타논(2-heptanone)을 사용할 수 있으나, 상기 현상액의 종류가 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0187] 도 9b를 참조하여 설명한 바와 같이 포토레지스트막(130)에서 노광된 제1 영역(132)과 비노광된 제2 영역(134)의 현상액에 대한 용해도 차이가 커짐에 따라, 도 9c의 공정에서 포토레지스트막(130)을 현상하여 제2 영역(134)을 제거하는 동안 제1 영역(132)은 제거되지 않고 그대로 남아있을 수 있다. 따라서, 포토레지스트막(130)의 현상 후, 풋팅(footing) 현상 등과 같은 잔사성 결함이 발생되지 않고, 포토레지스트 패턴(130P)에서 버티컬(vertical)한 측벽 프로파일이 얻어질 수 있다. 이와 같이, 포토레지스트 패턴(130P)의 프로파일이 개선됨으로써, 포토레지스트 패턴(130P)을 이용하여 피처층(110)을 가공할 때 피처층(110)에서 의도하는 가공 영역의 임계 치수를 정밀하게 제어할 수 있다.

[0188] 도 8 및 도 9d를 참조하면, 공정 P40에서, 도 9c의 결과물에서 포토레지스트 패턴(130P)을 이용하여 피처층(110)을 가공한다.

[0189] 피처층(110)을 가공하기 위하여, 포토레지스트 패턴(130P)의 개구(OP)를 통해 노출되는 피처층(110)을 식각하는 공정, 피처층(110)에 불순물 이온을 주입하는 공정, 개구(OP)를 통해 피처층(110) 상에 추가의 막을 형성하는 공정, 개구(OP)를 통해 피처층(110)의 일부를 변형시키는 공정 등 다양한 공정들을 수행할 수 있다. 도 9d에는 피처층(110)을 가공하는 예시적인 공정으로서 개구(OP)를 통해 노출되는 피처층(110)을 식각하여 피처 패턴(110P)을 형성하는 경우를 예시하였다.

[0190] 다른 예시적인 실시예들에서, 도 9a를 참조하여 설명한 공정에서 피처층(110)의 형성 공정이 생략될 수 있으며, 이 경우 도 8의 공정 P40과 도 9d를 참조하여 설명하는 공정 대신, 포토레지스트 패턴(130P)을 이용하여 기판(100)을 가공할 수 있다. 예를 들면, 포토레지스트 패턴(130P)을 이용하여 기판(100)의 일부를 식각하는 공정, 기판(100)의 일부 영역에 불순물 이온을 주입하는 공정, 개구(OP)를 통해 기판(100) 상에 추가의 막을 형성하는 공정, 개구(OP)를 통해 기판(100)의 일부를 변형시키는 공정 등 다양한 공정들을 수행할 수 있다.

[0191] 도 9e를 참조하면, 도 9d의 결과물에서 피처 패턴(110P) 상에 남아 있는 포토레지스트 패턴(130P) 및 하부 패턴(120P)을 제거할 수 있다. 포토레지스트 패턴(130P) 및 하부 패턴(120P)을 제거하기 위하여 애싱(ashing) 및 스트립(strip) 공정을 이용할 수 있다.

[0192] 도 8과 도 9a 내지 도 9e를 참조하여 설명한 본 발명의 기술적 사상에 의한 집적회로 소자의 제조 방법에 의하면, 포토레지스트 패턴을 형성할 때 패턴 붕괴가 방지될 수 있고 높은 해상도로 형성될 수 있다. 또, 형성된 포토레지스트 패턴의 내식각성이 대폭 향상된다. 그 결과 초미세 패턴을 LELE 공정이 아닌 단일 리소그래피 공정으로 얻을 수 있기 때문에, 포토레지스트 패턴(130P)을 이용하여 피처층(110) 및/또는 기판(100)에 대하여 후속 공정을 수행할 때, 피처층(110) 및/또는 기판(100)에 형성하고자 하는 가공 영역들 또는 패턴들의 임계 치수를 정밀하게 제어하여 치수 정밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 기판(100) 상에 구현하고자 하는 패턴들의 CD(critical dimension) 산포를 균일하게 제어할 수 있으며, 집적회로 소자의 제조 공정의 생산성을 향상시킬

수 있다.

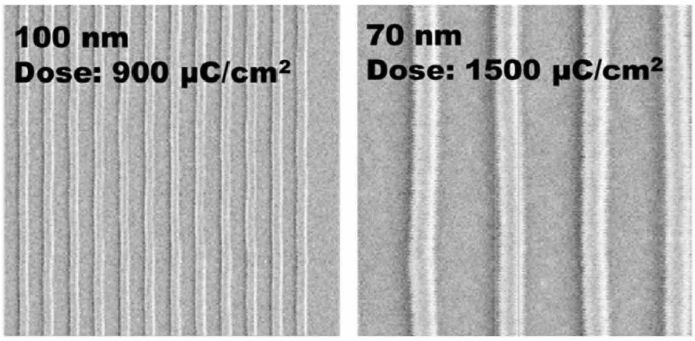
[0193] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구 범위에 정의된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

부호의 설명

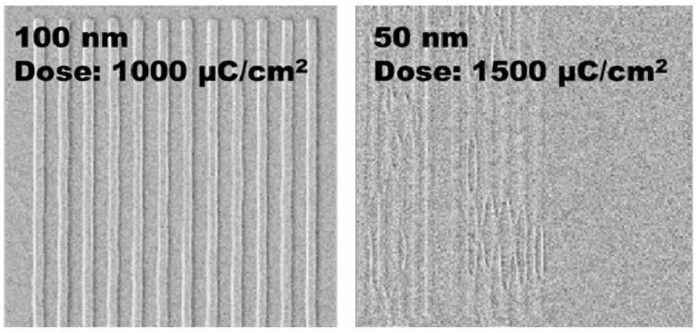
[0194] 100: 기판, 110: 피쳐층, 130: 포토레지스트막, 130P: 포토레지스트 패턴, 132: 제1 영역, 134: 제2 영역.

도면

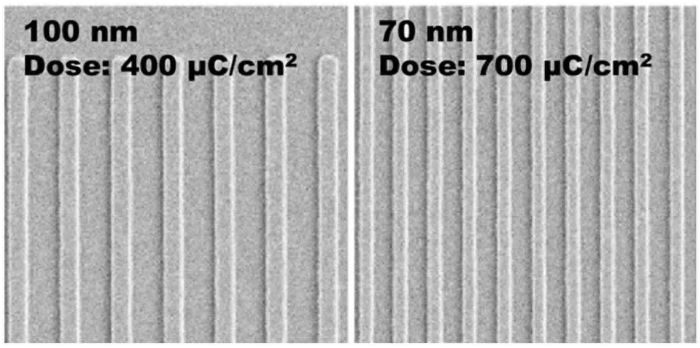
도면1



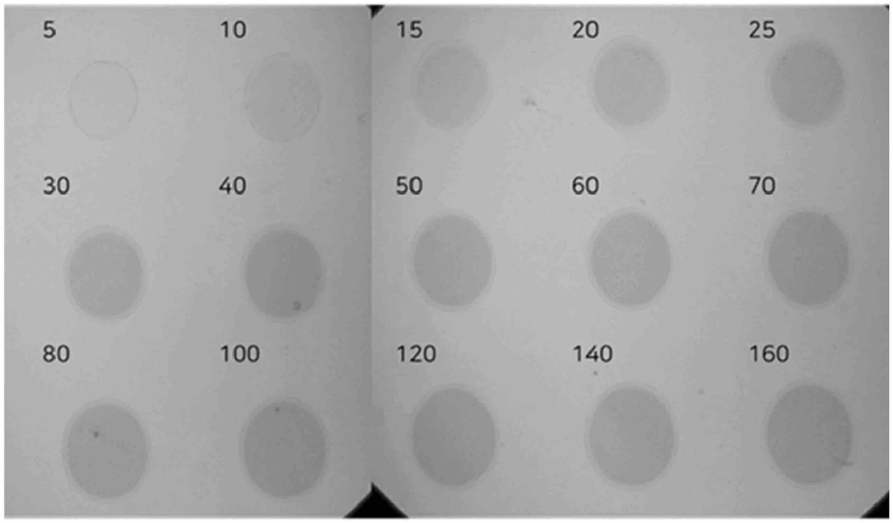
도면2



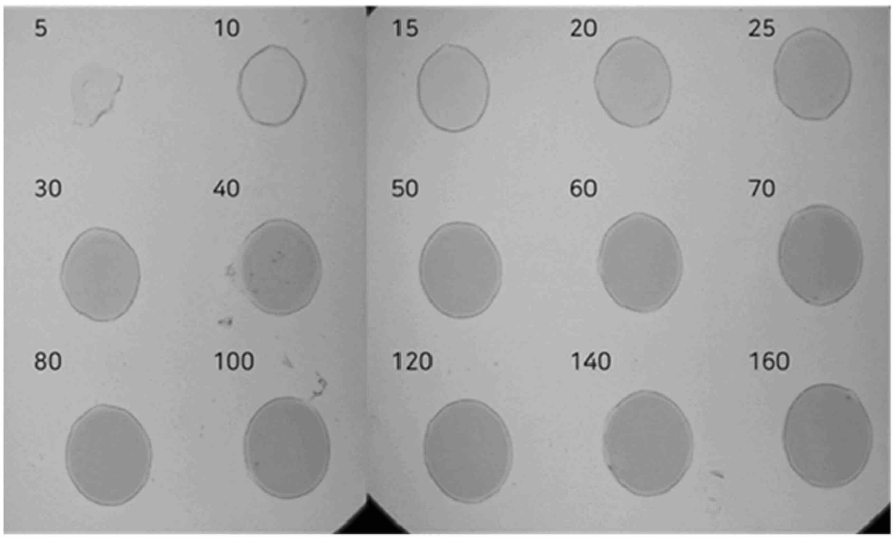
도면3



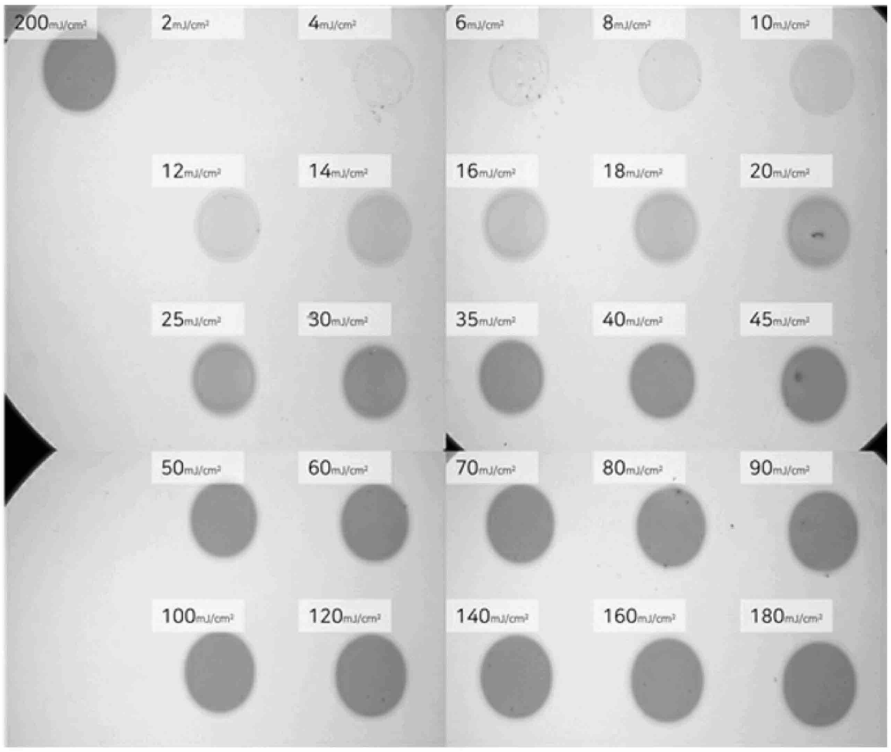
도면4


5
10
15
20
25
30
40
50
60
70
80
100
120
140
160

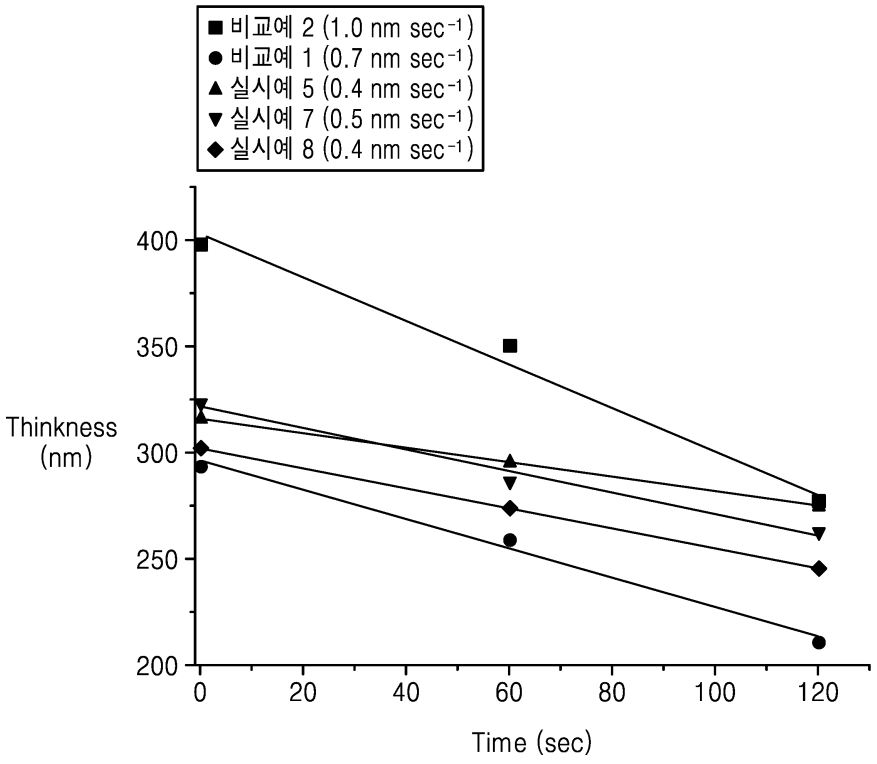
도면5


5
10
15
20
25
30
40
50
60
70
80
100
120
140
160

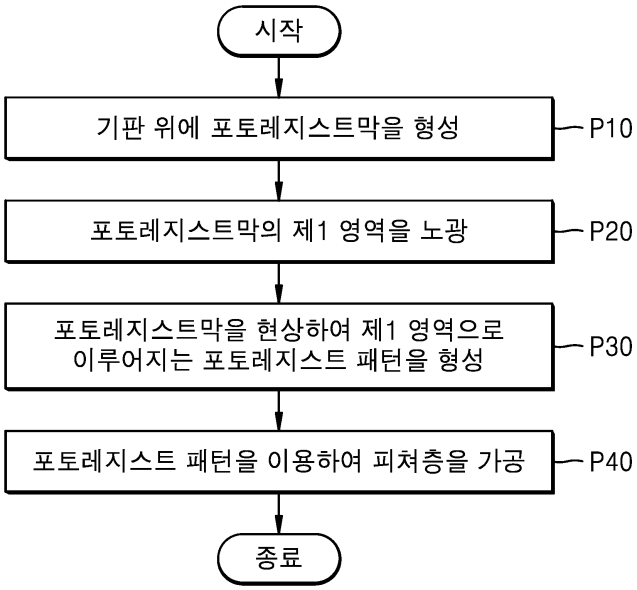
도면6


200mJ/cm²
2mJ/cm²
4mJ/cm²
6mJ/cm²
8mJ/cm²
10mJ/cm²
12mJ/cm²
14mJ/cm²
16mJ/cm²
18mJ/cm²
20mJ/cm²
25mJ/cm²
30mJ/cm²
35mJ/cm²
40mJ/cm²
45mJ/cm²
50mJ/cm²
60mJ/cm²
70mJ/cm²
80mJ/cm²
90mJ/cm²
100mJ/cm²
120mJ/cm²
140mJ/cm²
160mJ/cm²
180mJ/cm²

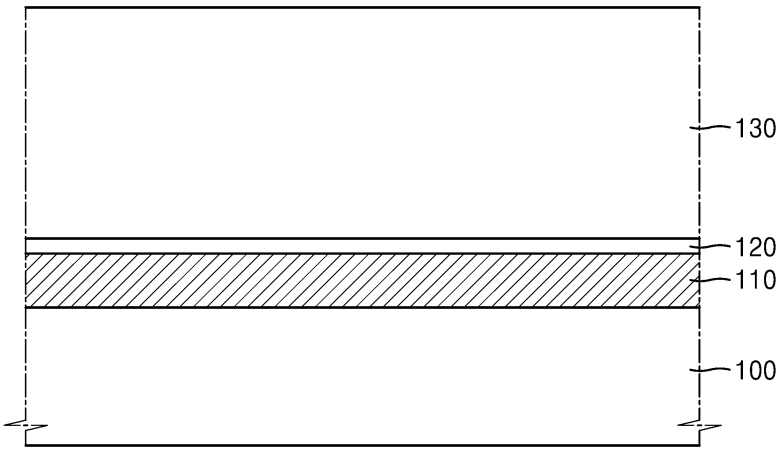
도면7


■ 비교예 2 (1.0 nm sec⁻¹)
● 비교예 1 (0.7 nm sec⁻¹)
▲ 실시예 5 (0.4 nm sec⁻¹)
▼ 실시예 7 (0.5 nm sec⁻¹)
◆ 실시예 8 (0.4 nm sec⁻¹)
Thinkness (nm)
400
350
300
250
200
0
20
40
60
80
100
120
Time (sec)

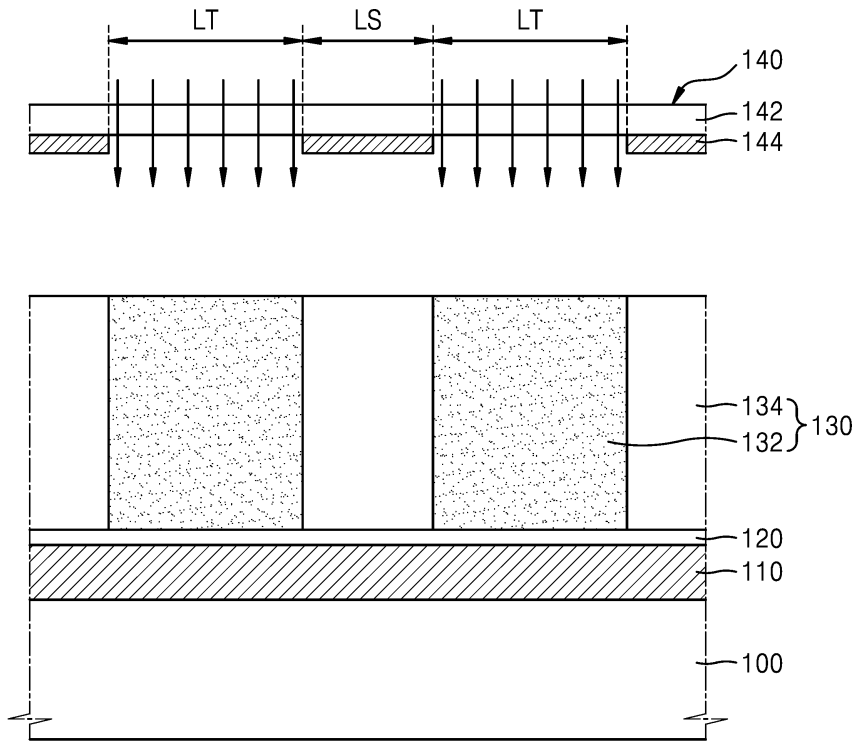
도면8


시작
기판 위에 포토레지스트막을 형성
P10
포토레지스트막의 제1 영역을 노광
P20
포토레지스트막을 현상하여 제1 영역으로
이루어지는 포토레지스트 패턴을 형성
P30
포토레지스트 패턴을 이용하여 피쳐층을 가공
P40
종료

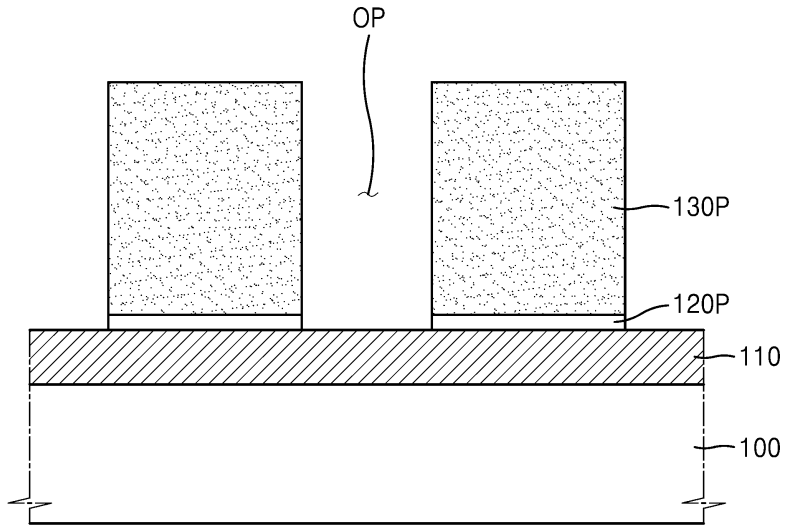
도면9a


130
120
110
100

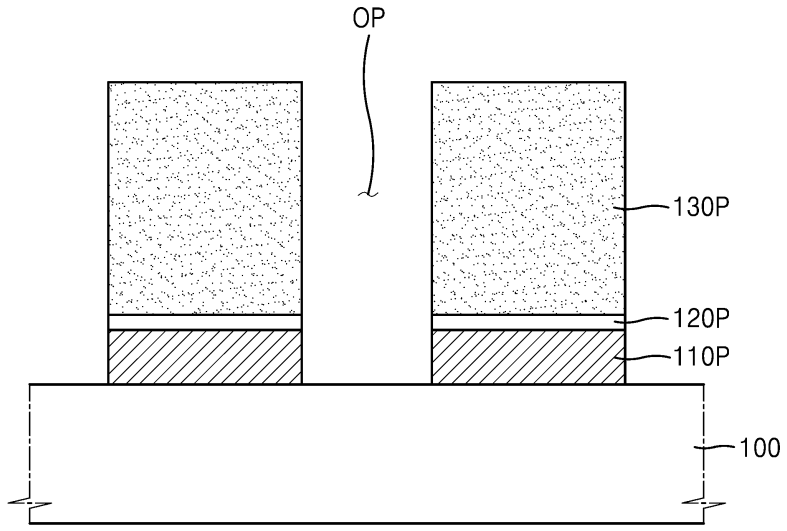
도면9b



도면9c



도면9d



도면9e

