

(43) 국제공개일
2010년 12월 9일 (09.12.2010)

- (51) 국제특허분류:
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/003615
- (22) 국제출원일: 2010년 6월 4일 (04.06.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0050009 2009년 6월 5일 (05.06.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-253 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이준경 (LEE, Jun-Ky-oung) [KR/KR]; 대전 중구 태평 2동 동양아파트 216동 1502호, 301-152 Daejeon (KR). 장유진 (JANG, Eu-Jean) [KR/KR]; 경기도 화성시 향남읍 상신리 동우빌라 8동 402호, 445-920 Gyeonggi-Do (KR). 한동우 (HAN, Dong-Woo) [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3 주식회사 동진세미켐 내, 445-931 Gyeonggi-Do (KR). 김정식 (KIM, Jeong-Sik) [KR/KR];

경기도 화성시 향남읍 4-9번지 102호, 445-920 Gyeonggi-Do (KR). 이경열 (LEE, Jung-Youl) [KR/KR]; 경기도 안양시 만안구 안양 1동 97-3 진흥아파트 18동 401호, 430-011 Gyeonggi-Do (KR). 이재우 (LEE, Jae-Woo) [KR/KR]; 경기 부천시 원미구 상동 반달마을 1824동 1105호, 420-030 Gyeonggi-Do (KR). 김덕배 (KIM, Deog-Bae) [KR/KR]; 서울 동작구 사당동 137-15, 156-090 Seoul (KR). 김재현 (KIM, Jae-Hyun) [KR/KR]; 서울 서초구 서초 4동 삼봉아파트 2동 801호, 137-779 Seoul (KR).

(74) 대리인: 이상현 (LEE, Sang-Hun); 서울 강남구 역삼동 739-5 영원빌딩 503호 한누리특허사무소, 135-924 Seoul (KR).

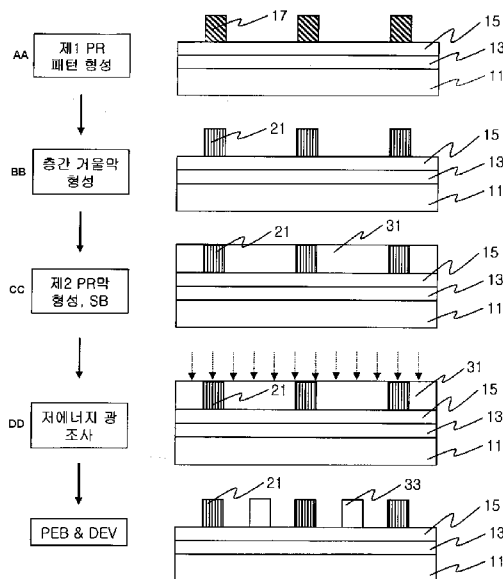
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR FORMING FINE PATTERN IN SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 발명의 명칭: 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법

[Fig. 4]



AA ... Form 1st PR pattern
BB ... Form interlayer mirror film
CC ... Form 2nd PR film
DD ... Radiation low-energy light

(57) Abstract: The present invention relates to a method for forming a fine pattern in a semiconductor device, using a double exposure patterning process capable of forming a 2nd photoresist pattern by a simple exposure without using an exposure mask. The method for forming a fine pattern in a semiconductor device comprises: forming a 1st photoresist pattern on a semiconductor substrate having a layer to be etched formed thereon; heating (bake-hardening) the 1st photoresist pattern at 110 to 220 degrees Celsius to form an interlayer mirror film; forming a 2nd photoresist film on the resultant; and performing exposure and developing processes on the 2nd photoresist film without using an exposure mask but using light (low-energy light) having an energy value lower than a threshold energy (E_{th}) of the 2nd photoresist film, thereby forming a 2nd photoresist pattern between the 1st photoresist patterns by diffused reflection of the interlayer mirror film.

(57) 요약서: 노광 마스크 없이 단순 노광에 의하여 2차 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 이중 노광 패터닝 공정을 이용한, 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법이 개시된다. 상기 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법은, 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 제 1 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 제 1 포토레지스트 패턴을 110 내지 220°C로 가열(하드닝 베이킹)하여 층간 거울막을 형성하는 단계; 상기 결과물 상에 제 2 포토레지스트막을 형성하는 단계; 및 상기 제 2 포토레지스트막에 노광 마스크 없이 제 2 포토레지스트막의 문턱에너지(Threshold Energy; E_{th})보다 낮은 값의 에너지를 갖는 광(저에너지 광)으로 노광 및 현상 공정을 수행하여, 상기 제 1 포토레지스트 패턴 사이에 층간 거울막의 난반사에 의한 제 2 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 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))

명세서

발명의 명칭: 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 노광 마스크 없이 단순 노광에 의하여 2차 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 이중 노광 패터닝 공정을 이용한, 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 반도체 웨이퍼나 디스플레이용 글라스를 반도체 칩이나 디스플레이 소자로 가공하기 위해서는, 설계된 회로구조를 포토리소그래피 공정을 통하여 반도체 웨이퍼나 디스플레이용 글라스에 구현하여야 한다. 회로의 집적도가 높아짐에 따라, 포토리소그래피 공정에서 고해상력의 패터닝이 요구되었으며, 해상력을 결정하는 주요변수인 노광원 파장(λ)을 단파장의 빛을 사용하거나, 감광제와 렌즈 사이에 공기보다 굴절률이 큰 액체를 채워서 렌즈 수차(numerical aperture; NA)를 1보다 크게 하거나, 추가공정을 도입하여 공정변수인 k_1 값을 0.3 이하로 작게 하는 방법 등을 사용하여 고해상력의 패터닝이 가능하게 되었다. 예를 들어, 고해상력을 요하는 반도체 웨이퍼 가공공정에서 200 ~ 90nm(나노미터)급 디바이스 제조를 위해서는 노광원의 파장이 248nm인 KrF 레이저광을 사용하고 있으며, 90 ~ 60nm급의 패턴 해상력을 얻기 위하여 노광원의 파장이 193nm인 ArF 레이저를 사용하여 반도체 칩을 생산하고 있다. 60 ~ 40nm급 초미세 패턴 해상력을 얻기 위해서는, 웨이퍼에 코팅된 감광막과 프로젝션 렌즈 사이에 굴절률 1인 공기대신에 굴절률 1.34인 탈이온수(DI워터)를 채워 노광공정을 진행하는 방법, 즉, 렌즈 수차를 1보다 크게 하는 방법인 액침리소그래피(immersion lithography) 공정을 사용하여 디바이스 생산을 하고 있다.

[4]

- [5] 30nm급 디바이스를 제조하기 위하여 개발되고 있는 기술이, 통상의 단일 포토리소그래피 공정을 변형한 이중 패터닝(double patterning) 공정이며, 이 기술은 기존 단일 공정을 두 번 반복하여 공정변수인 k_1 값을 0.25 이하로 낮춤으로써 원하는 초극미세 패턴을 가능하게 하는 기술이다. 이와 같이 공정변수를 작게 하는 방법으로는, 노광 공정을 두 번 진행하여 원하는 해상력의 패턴을 얻는 이중 노광 패터닝(double expose patterning) 방법(도 1 참조)과 노광 공정을 한번 진행한 후 희생막 패턴에 스페이서를 화학증착(CVD)법으로 형성하고 희생막을 제거하여 원하는 해상력의 패턴을 얻는 스페이서 패터닝 기술(spacer patterning technology; SPT) 방법(도 2 참조)이 있다. 이중 노광 패터닝 방법은 두 번째 노광 시, 오버레이 정확도(overlay accuracy)를 확보하기 힘들다는

문제점이 있으며, 무기 희생막을 이용한 SPT 방법에서는 화학증착공정과 식각공정이 추가되므로 공정이 복잡해지고 결과적으로 공정단가가 매우 높아지는 문제점이 있다. 또한 유기 희생막을 적용하는 SPT 방법에서는 희생막의 두께를 충분히 확보할 수 없다는 문제점이 있다.

[6]

[7] 이러한 종래 공정 기술의 한계점을 극복하기 위하여, 본 발명에서는 굴절률이 충분히 큰 1차 패턴(제1 포토레지스트 패턴)에 대한 보호막(충간 거울막)을 적용한 자기모순 없는 층간막 리소그래피 공정(self-consistent interlayer lithography process)을 개시하며, 본 발명의 공정에 사용되는 포토레지스트 조성물을 개시한다.

[8]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

[9] 본 발명의 목적은, 노광 마스크 없이 단순 노광에 의하여 2차 포토레지스트 패턴을 형성함으로써, 오버레이 정확도로부터 자유로울 수 있는 반도체 미세 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은, 공정이 단순하고 경제적인 반도체 미세 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 제1 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 제1 포토레지스트 패턴을 110 내지 220°C로 가열(하드닝 베이킹)하여 층간 거울막을 형성하는 단계; 상기 결과물 상에 제2 포토레지스트막을 형성하는 단계; 및 상기 제2 포토레지스트막에 노광 마스크 없이 제2 포토레지스트막의 문턱에너지(Threshold Energy; E_{th})보다 낮은 값의 에너지를 갖는 광(저에너지 광)으로 노광 및 현상 공정을 수행하여, 상기 제1 포토레지스트 패턴 사이에 층간 거울막의 난반사에 의한 제2 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법을 제공한다.

[12]

[13] 또한, 본 발명은, 감광성 고분자 3 내지 30중량%; 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 가교제 0.5 내지 20중량부; 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 광산발생제 0.05 내지 15중량부; 및 나머지 용매를 포함하며, 포토레지스트 패턴 형성 후, 110 내지 220°C의 가열(하드닝 베이킹)을 통하여, 패턴 표면에 층간 거울막을 형성할 수 있는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

[14]

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법은, 오버레이 이슈가 없는 신규한 자기정렬 공정으로서, 희생막에 스페이서를 적용하는 등의 기존 공정과는 달리 유기 또는 무기 스페이서 형성이 필요하지 않으며, 하드닝 베이크 공정을 적용하여, 제1 포토레지스트 패턴을 물리적, 화학적으로 안정화시키고, 제1 포토레지스트 패턴 표면 또는 전체에 난반사를 유도하는 유기물 층간 거울막을 형성시킴으로써, 노광 마스크를 사용하지 않고 광학적 방법으로 난반사 노광을 유도하여, 제1 포토레지스트 패턴에 의해 조절된 제2 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 따라서, 패턴 형성 공정을 단순화할 수 있고, 공정을 줄임으로써 경제적 이익을 얻을 수 있다.

[16]

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 통상의 이중 노광 공정에 의한 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법의 공정도.
- [18] 도 2는 통상의 스페이서 패터닝 기술에 의한 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법의 공정도.
- [19] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법의 공정도.
- [20] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법을 도시한 단면도.
- [21] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 층간 거울막의 난반사 유도를 설명하기 위한 단면도.
- [22] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따른 미세 패턴(50nm)의 SEM 사진.
- [23]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [25] 본 발명에 따른 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법은, 희생막에 스페이서를 적용하는 등의 기존 공정과는 달리 유기 또는 무기 스페이서 형성이 필요하지 않으며, 난반사를 유도하는 유기물 층간 거울막을 적용한 신규한 자기정렬 공정(self-align process)으로서, 제1 포토레지스트(PR) 패턴에 의해 조절되는 제2 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는, 자기모순 없는 층간막 리소그래피 공정(self-consistent interlayer lithography process, 이하, SCIL 공정)이다.
- [26]
- [27] 도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따른 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법을 도시한 단면도이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법(SCIL 공정)은 피식각층(13)과 필요에 따라, 반사방지막(15)이 더욱 형성된 반도체 기판(11) 상에 통상의 리소그래피 공정에 따라, 제1 포토레지스트 패턴(17)을 형성하는 단계, 상기 제1 포토레지스트 패턴(17)을 110 내지 220°C로

가열(하드닝 베이크)하여 층간 거울막(21)을 형성하는 단계, 상기 결과물 상에 제2 포토레지스트막(31)을 형성하는 단계 및 상기 제2 포토레지스트막(31)에 노광 마스크 없이 제2 포토레지스트막(31)의 문턱에너지(Threshold Energy; E_{th})보다 낮은 값의 에너지를 갖는 광(저에너지 광), 예를 들면, 문턱에너지의 95% 이하, 바람직하게는 90% 이하, 예를 들면, 70 내지 90%의 에너지를 갖는 광으로 노광 및 현상 공정을 수행하여, 상기 제1 포토레지스트 패턴(17)(층간 거울막(21)) 사이에 층간 거울막(21)의 난반사에 의한 제2 포토레지스트 패턴(33)을 형성하는 단계를 포함한다.

[28] 상기 문턱에너지는 공정의 여러 요소의 변화에 대하여 감광막 (포토레지스트막)의 감도(sensitivity)가 변화하는 것을 나타내는 것으로, 노광 에너지에 대하여 감광막의 잔막률(remain resist thickness)을 측정한 결과 노광이 완전히 이루어질 때(양성 감광막의 경우, 감광막이 전부 사라질 때)의 노광 에너지를 말한다.

[29]

[30] 본 발명에 따른 하드닝 베이크(hardening bake) 과정은, 제1 포토레지스트 패턴(17)을 110 내지 220°C, 바람직하게는 130 내지 180°C로 가열하여, 제1 포토레지스트 패턴(17) 내의 가교제를 작용시킴으로써, 제1 포토레지스트 패턴(17) 표면 또는 전체에 난반사를 유도하는 층간 거울막(21)을 형성시키는 것이다. 상기 하드닝 베이크 과정의 가열 온도가 110°C 미만이면, 제1 포토레지스트 패턴(17)에 층간 거울막(21)이 형성되지 못할 우려가 있으며, 220°C를 초과하면, 상기 제1 포토레지스트 패턴(17)이 용융될 우려가 있다.

[31]

[32] 상기 층간 거울막(21)은, 제2 포토레지스트막(31) 형성 시, 제2 포토레지스트막(31)을 형성하기 위한 제2 포토레지스트 조성물의 용매에 제1 포토레지스트 패턴(17)이 녹는 현상을 방지하는 물리적, 화학적 보호막 (protecting layer)의 역할과, 제2 포토레지스트 패턴(33)을 형성 시, 상기 저에너지 광 조사(노광) 단계에서 난반사를 유도하여 제1 포토레지스트 패턴(17)에 따라, 제1 포토레지스트 패턴(17) 사이에 제2 포토레지스트 패턴(33)을 형성하도록 하는 난반사 유도 역할(도 5 참조)을 한다. 상기 저에너지 광은 에너지가 작기 때문에 제2 포토레지스트막(31)의 바닥(bottom)까지 조사되지 못하나, 상기 층간 거울막(21)은 해당 파장의 광(저에너지 광)에 대한 투과도가 높아서, 제2 포토레지스트막(31)의 바닥(bottom)까지 저에너지 광의 난반사를 유도하며, 난반사로 인해 계면에서 제2 포토레지스트막(31)이 흡수하는 에너지가 증폭되어 제2 포토레지스트 패턴(33) 형성이 가능하게 된다.

[33]

[34] 상기 층간 거울막(21)의 상기 저에너지 광에 대한 굴절률은, 상기 제2 포토레지스트막(31)의 굴절률에 비하여 1 내지 50%, 바람직하게는 3 내지 30%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10% 높은 것이다. 상기 층간 거울막(21)의 굴절률이

상기 제2 포토레지스트막(31)의 굴절률에 대하여 1% 미만으로 높을 경우, 낮은 굴절률 차이로 난반사 유도 효과를 저해 할 우려가 있고, 50% 초과하여 높을 경우, 과도한 굴절률 증가로 2차 패턴의 형성을 저해 할 우려가 있다. 또한, 층간 거울막(21)의 굴절률이 상기 제2 포토레지스트막(31)의 굴절률과 같거나 작을 경우에도 난반사 유도 효과를 나타내지 않을 수 있다.

[35]

[36] 본 발명에 따른 제1 포토레지스트 패턴(17)은, 통상의 포토리소그래피 공정을 통하여 형성될 수 있는 것으로서, 예를 들어, 피식각층(13)이 형성된(필요에 따라, 반사방지막(15)이 더욱 형성된) 반도체 기판(11) 상에 제1 포토레지스트 조성물을 도포하여 제1 포토레지스트막을 형성하고 소프트 베이킹하는 단계; 라인 앤드 스페이스 패턴을 갖는 노광 마스크를 이용하여 최적의 패턴을 구현할 수 있는 노광 에너지(Eop)로 상기 제1 포토레지스트막을 노광하는 단계; 상기 결과물을 90 내지 150°C의 온도에서 30 내지 180초간 포스트 베이킹(노광 후 베이킹, PEB)하는 단계; 및 상기 결과물을 현상하는 단계를 포함하는 방법으로 제1 포토레지스트 패턴(17)을 형성할 수 있다(도 3 참조).

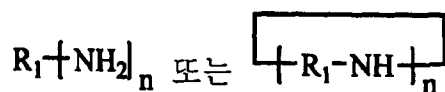
[37]

[38] 본 발명에 따른 제1 포토레지스트 패턴(17)을 형성하기 위한 제1 포토레지스트 조성물은, 감광성 고분자 3 내지 30중량%, 바람직하게는 4 내지 10중량%; 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 가교제 0.5 내지 20중량부, 바람직하게는 2 내지 10중량부; 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 광산발생제 0.05 내지 15중량부, 바람직하게는 0.1 내지 10중량부, 더욱 바람직하게는 3 내지 8중량부; 및 나머지 용매를 포함한다.

[39]

[40] 본 발명에 사용되는 가교제는, 제1 포토레지스트 패턴(17)의 감광성 고분자와 가교 반응에 의해 안정적으로 층간 거울막(21)을 형성할 수 있는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 아민 타입 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 알코올 타입 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 아마이드 타입의 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 고분자 염기 안정제(Quencher), 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 구체적인 예로는, 에틸렌디아민 (Ethylenediamine), 디에틸렌디아민 (Diethylenediamine), 트리에틸렌테트라민 (Triethylenetetramine), 트리에틸렌글리콜 (Triethylene Glycol) 등을 예시할 수 있다.

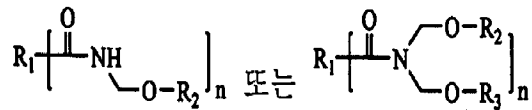
[41] 화학식 1



[42] 화학식 2

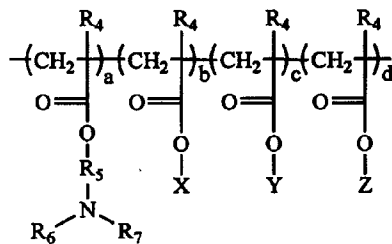


[43] 화학식 3



[44] 상기 화학식 1 내지 3에서, R_1 은 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 5개, 예를 들어, 질소(N), 산소(O) 등의 헤테로 원소를 2 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 8의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 10, 바람직하게는 5 내지 8의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 5개, 예를 들어, 질소(N), 산소(O) 등의 헤테로 원소를 2 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 15, 바람직하게는 5 내지 10의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, n 은 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4의 정수이다.

[45] 화학식 4



[46] 상기 화학식 4에서, R_4 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기이고, R_5 는 헤테로 원소를 1 내지 10개, 예를 들어, 질소(N), 산소(O), 황(S) 등의 헤테로 원소를 2 내지 8개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 2 내지 15의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 20, 바람직하게는 5 내지 15의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 또는 헤테로 원소를 1 내지 5개, 예를 들어, 질소(N), 산소(O), 황(S) 등의 헤테로 원소를 2 내지 4개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 10의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 15, 바람직하게는 5 내지 10의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 20개, 예를 들어, 산소(O), 질소(N), 불소(F) 등의 헤테로 원소를 2 내지 10개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 25, 바람직하게는 2 내지 22의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 25, 바람직하게는 4 내지 22의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, a, b, c 및 d는 상기 고분자를 이루는 전체 단량체에 대한 각 반복 단위의 몰%로서, a는 5 내지 75몰%, 바람직하게는 5 내지 50몰%, 더욱 바람직하게는 10 내지 25몰%이고, b, c 및 d는 각각 독립적으로, 0 내지 95몰%, 바람직하게는 1 내지 90몰%, 더욱 바람직하게는 5 내지 75몰%로서, b, c 및 d 중 적어도 하나는 0몰% 보다 큰 것이다.

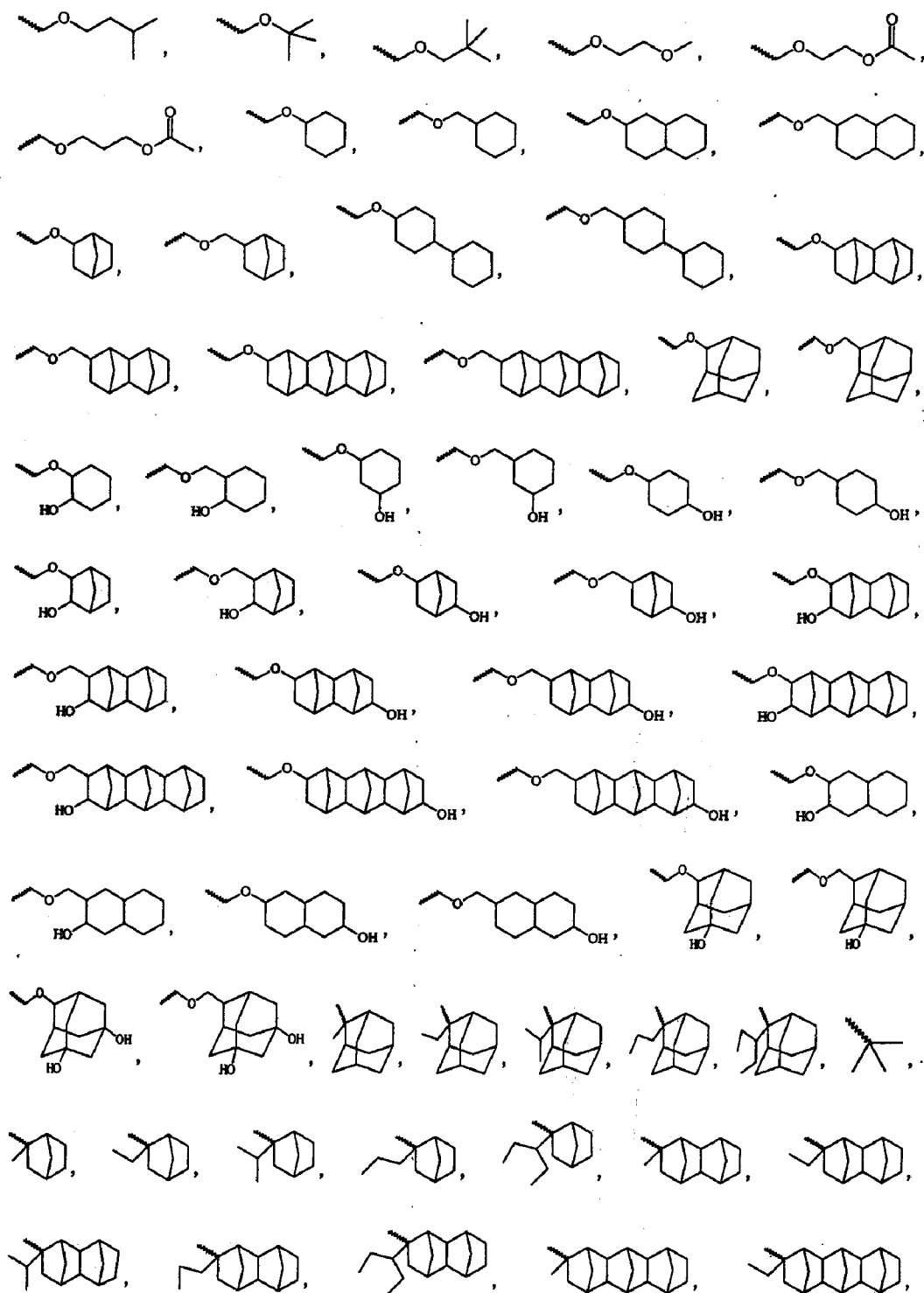
[47]

- [48] 상기 X는, 예를 들면, 히드록시기로 치환되거나 치환되지 않으며, 산소(O), 질소(N) 등의 헤테로 원소를 1 내지 20개, 예를 들어, 2 내지 10개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 25, 바람직하게는 2 내지 22의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 25, 바람직하게는 4 내지 22의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, 구체적인 예로는,

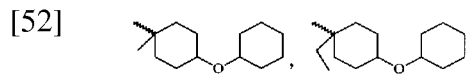
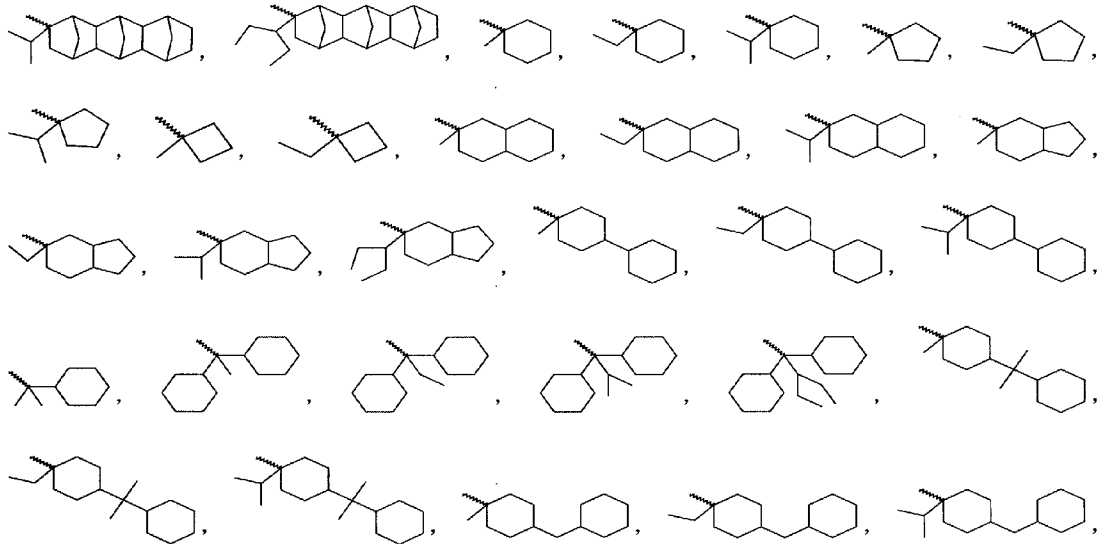
[49]



[50]



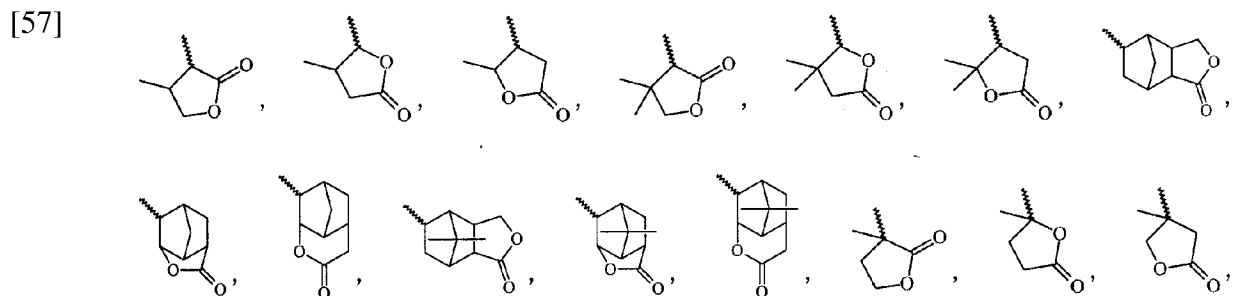
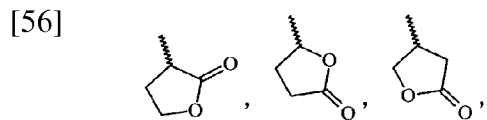
[51]



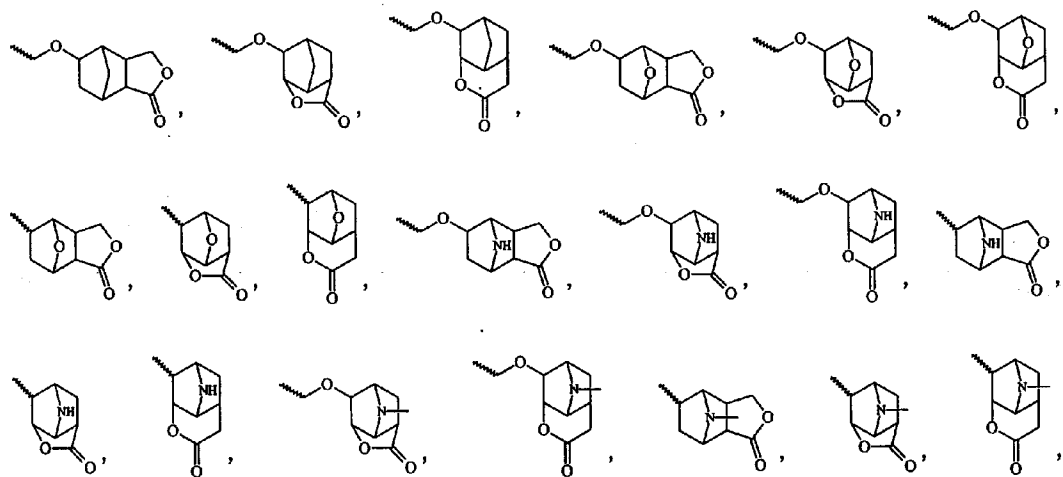
[53] 등을 예시할 수 있다.

[54]

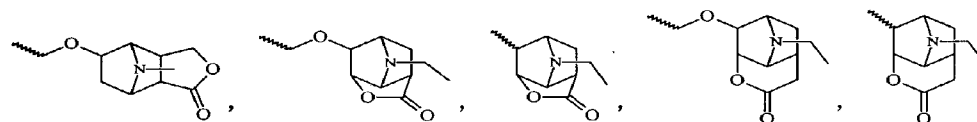
[55] 상기 Y는 예를 들면, 락톤 부분(moiety)을 포함하는 것으로서, 산소(O), 질소(N) 등의 헤테로 원소를 2 내지 10개 포함하는 총 탄소수 4 내지 25, 바람직하게는 4 내지 22의 고리형 탄화수소이며, 구체적인 예로는,



[58]



[59]

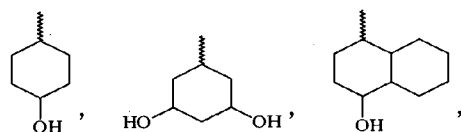


[60] 등을 예시할 수 있다.

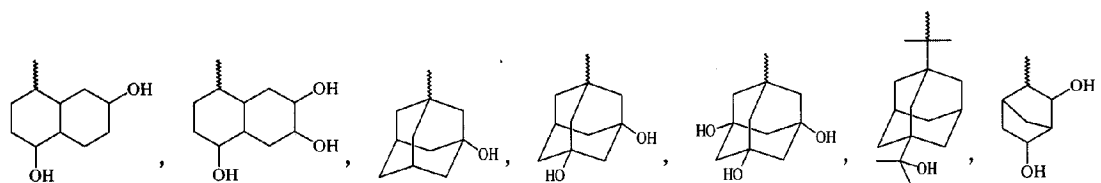
[61]

[62] 상기 Z는 히드록시기 또는 히드록시기 및 할로젠기(불소(F), 염소(Cl) 등)로 치환되며, 산소(O), 질소(N) 등의 헤테로 원소를 1 내지 20개, 예를 들어, 2 내지 10개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 25, 바람직하게는 2 내지 22의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 25, 바람직하게는 4 내지 22의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, 구체적인 예로는,

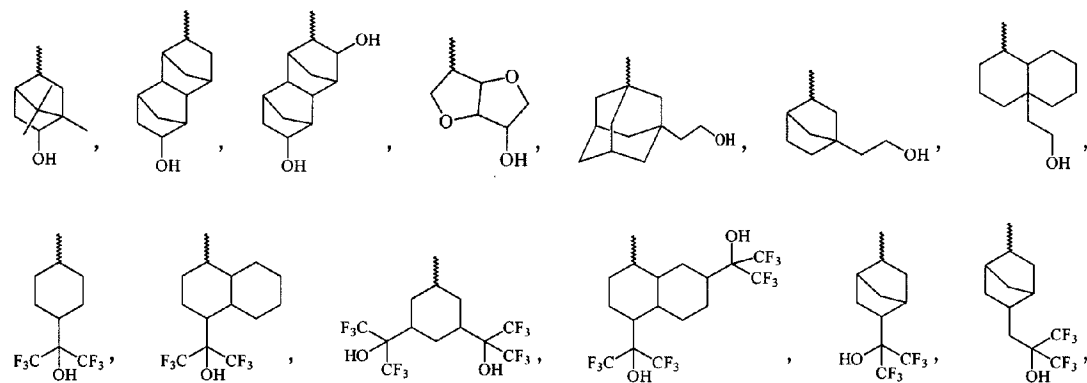
[63]



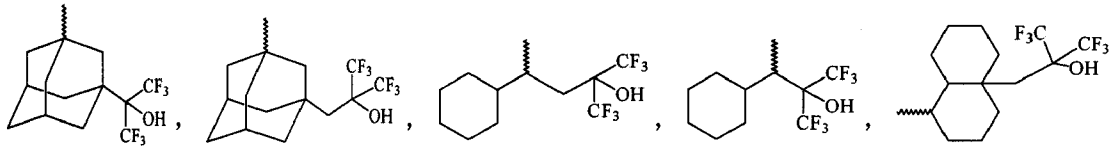
[64]



[65]



[66]



[67] 등을 예시할 수 있다.

[68]

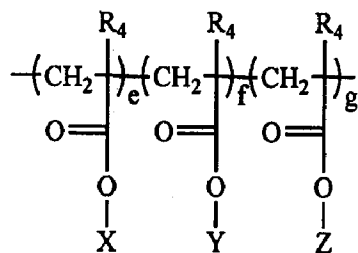
[69] 상기 화학식 4로 표시되는 고분자 염기 안정제(Quencher)는 가교제의 역할뿐만 아니라, 염기성 산화산 조절제의 역할을 할 수 있는 것으로서, 상기 고분자 염기 안정제(Quencher)의 중량평균분자량(Mw)은 2,000 내지 20,000, 바람직하게는 2,500 내지 15,000이고, 다분산도(Polydispersity Index; PDI)는 1.0 내지 2.0, 바람직하게는 1.2 내지 1.8이다. 상기 중량평균분자량 및 분산도가 상기 범위를 벗어나면, 용매와의 용해도가 저하되거나, 패턴의 콘트라스트가 저하될 우려가 있다.

[70] 상기 가교제의 함량이 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 0.5중량부 미만이면, 층간 거울막 형성이 어려워질 우려가 있고, 20중량부를 초과하면, 불순물로 작용하여 미세 패턴 형성을 저해할 우려가 있다.

[71]

[72] 본 발명에 사용되는 감광성 고분자는 통상의 감광성 고분자를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 하기 화학식 5로 표시되는 감광성 고분자(베이스 고분자)를 사용할 수 있다.

[73] 화학식 5



[74] 상기 화학식 5에서, R₄, X, Y 및 Z는 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같고, e, f 및 g는 상기 고분자를 이루는 전체 단량체에 대한 각 반복 단위의 몰%로서, e는 10 내지 75몰%, 바람직하게는 15 내지 55몰%이고, f는 15 내지 80몰%, 바람직하게는 30 내지 70몰%이며, g는 10 내지 75몰%, 바람직하게는 15 내지 55몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 35몰%이다. 상기 반복 단위의 몰%가 상기 범위를 벗어날 경우 포토레지스트막의 물성이 저하되거나, 포토레지스트막의 형성이 곤란하고, 패턴의 콘트라스트가 저하될 우려가 있다. 통상적으로 상기 감광성 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 2,000 내지 20,000, 바람직하게는 3,000 내지 12,000이다.

[75] 상기 감광성 고분자의 함량이 3중량% 미만이면, 포토레지스트막 및 패턴의 형성이 어려워질 우려가 있고, 30중량%를 초과하면, 웨이퍼 상에 형성된 패턴의

두께 분포가 고르지 못할 우려가 있다.

[76]

[77] 본 발명에 사용되는 광산발생제(PAG)는, 빛에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이면 무엇이든 사용가능하며, 예를 들어, 설포늄염계 또는 아이오도늄염계 화합물을 사용할 수 있으며, 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트(phthalimidotrifluoromethane sulfonate), 디니트로벤질토실레이트(dinitrobenzyltosylate), n-데실 디술포(n-decyl disulfone) 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트(naphthylimidotrifluoromethane sulfonate)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이와 함께, 디페닐요도염 트리플레이트, 디페닐요도염 노나플레이트, 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라터서리부틸페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 트리스파라터서리부틸페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 노나플레이트, 디페닐파라톨루에닐설포늄 노나플레이트, 디페닐파라터서리부틸페닐설포늄 노나플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐설포늄 노나플레이트, 트리페닐설포늄 노나플레이트, 트리스파라터서리부틸페닐설포늄 노나플레이트, 헥사플루오로아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 광산발생제를 검용할 수 있다.

[78] 상기 광산발생제의 함량이, 감광성 고분자 100중량부에 대하여 0.05중량부 미만이면, 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고, 15중량부를 초과하면, 광산발생제가 원자외선을 많이 흡수하고 산이 다량 발생되어 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 될 우려가 있다.

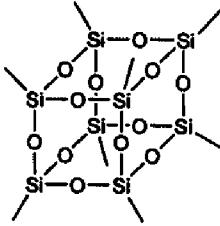
[79]

[80] 본 발명에 사용되는 용매는, 통상의 포토레지스트 조성물에 사용되는 유기용매가 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 시클로헥산온, 디옥산, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 메틸메톡시프로피오네이트, 에틸메톡시프로피오네이트, N,N-디메틸포름아마이드, N,N-디메틸아세트아마이드, N-메틸 2-피롤리돈, 3-에톡시에틸프로피오네이트,

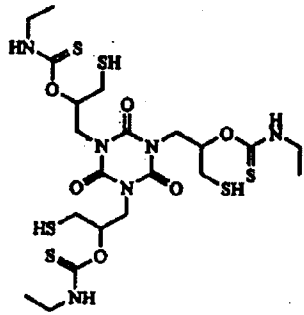
[87] 상기 화학식 6 및 7에서, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 21개, 예를 들어, 질소(N), 산소(O), 황(S) 등의 헤테로 원소를 2 내지 15개

포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 19, 예를 들어, 2 내지 15의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 19, 예를 들어, 5 내지 15의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, q는 2 내지 1,000, 바람직하게는 4 내지 800의 정수이다.

[88] 상기 굴절률 증가제의 구체적인 예로는,



(화학식 6에서, q는 4, R₈은 메틸기(-CH₃)),



(화학식 7에서, R₉는 에틸기(-CH₂CH₃)) 등을 예시할 수 있다.

[89] 상기 굴절률 증가제 사용 시, 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 상기 굴절률 증가제의 함량이 0.01중량부 미만일 경우, 제2 포토레지스트 패턴 형성이 가능한 층간 거울막의 굴절률을 얻지 못할 우려가 있고, 10중량부를 초과할 경우, 불순물로 작용하여 미세 패턴 형성을 저해할 우려가 있다.

[90]

[91] 상기 염기성 산화산 조절제는, 통상의 포토레지스트 조성물에 사용되는 염기성 산화산 조절제가 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리옥틸아민, 트리에틸아민, 트리에틸아민, 트리에틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등을 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다.

[92] 상기 염기성 산화산 조절제 사용 시, 상기 염기성 산화산 조절제의 함량이 상기 범위(감광성 고분자 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부)를 벗어나면, 산이 다량 발생되어 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 될 우려가 있고, 패턴의 콘트라스트가 저하될 우려가 있다.

[93]

[94] 본 발명에 따른 제2 포토레지스트막(31)은, 상기 저에너지 광에 대한 굴절률이 상기 층간 거울막(21)의 굴절률에 비하여 1 내지 50%, 바람직하게는 3 내지 30%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10% 낮은 것으로, 저에너지 광에 의한 노광 및 현상을 함으로써, 노광 마스크 없이도 상기 제1 포토레지스트 패턴(17) 사이에 층간 거울막(21)의 난반사에 의한 제2 포토레지스트 패턴(33)을 형성할 수 있는

것이다.

- [95] 상기 제2 포토레지스트막(31)을 형성하는 제2 포토레지스트 조성물은, 통상의 포토레지스트 조성물을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 화학식 5로 표시되는 감광성 고분자(베이스 고분자), 광산발생제 및 유기용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 사용할 수 있다.

[96]

- [97] 본 발명에 따른 제2 포토레지스트 패턴(33)은, 상기 제1 포토레지스트 패턴(17)을 하드닝 베이킹하여 층간 거울막(21)으로 형성시킨 결과물 상에, 상기 제2 포토레지스트 조성물을 도포하여 제2 포토레지스트막(31)을 형성하고 소프트 베이킹하는 단계; 상기 제2 포토레지스트막(31)에 노광 마스크 없이 제2 포토레지스트막(31)의 문턱에너지(Threshold Energy; E_{th})보다 낮은 값의 에너지를 갖는 광(저에너지 광)으로 노광하는 단계; 상기 결과물을 90 내지 150°C의 온도에서 30 내지 180초간 포스트 베이킹하는 단계; 및 상기 결과물을 현상하는 단계를 포함하는 방법으로 제2 포토레지스트 패턴(33)을 형성할 수 있다(도 3 참조).

[98]

발명의 실시를 위한 형태

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

[100]

- [101] [실시예 1 내지 12 및 비교예] 반도체 소자의 미세 패턴 형성 및 평가

- [102] A. 제1 포토레지스트 패턴 형성

- [103] 하기 표 1에 따른 제1 포토레지스트 조성물을 상온에서 4시간 교반하고 필터를 통과시킨 후, 웨이퍼 상에 도포하고 110°C에서 60초간 소프트 베이킹하였다. 소프트 베이킹 후, 라인 앤드 스페이스(L/S) 패턴을 갖는 노광 마스크를 사용하고 193nm ArF 노광 장비(ASML 1200B)를 사용하여 노광시키고, 110°C에서 60초간 포스트 베이킹하였다. 포스트 베이킹 후, 2.38wt% TMAH(tetramethylammonium hydroxide) 수용액으로 현상하여 50nm L/S, 1:3 피치의 제1 포토레지스트 패턴을 얻었다.

[104]

- [105] B. 층간 거울막 형성

- [106] 상기 제1 포토레지스트 패턴을 동경일렉트론(TEL)사의 베이커 장비(제품명: ACT8 track Baker)를 이용하여, 160°C로 가열함으로써, 제1 포토레지스트 패턴 표면에 층간 거울막을 형성시켰다. 비교예의 경우, 층간 거울막을 형성하지 못하였다.

[107]

[108] C. 제2 포토레지스트 패턴 형성

[109] 하기 감광성 고분자(A-1-1) 4g, 트리페닐설폰늄 노나플레이트 0.254g, 트리옥틸아민 0.059g 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 95.566g으로 이루어진 제2 포토레지스트 조성물을 상온에서 4시간 교반하고 필터를 통과시킨 후, 상기 결과물에 도포하고 110°C에서 60초간 소프트 베이크하였다. 소프트 베이크 후, ASML 1200B 장비를 사용하여 193nm 파장의 빛으로 노광시키고, 110°C에서 60초간 포스트 베이크하였다. 포스트 베이크 후, 2.38wt% TMAH 수용액으로 현상하여 50nm L/S, 1:3 피치의 제2 포토레지스트 패턴을 얻었다. 비교예의 경우, 제2 포토레지스트 패턴이 형성되지 않았다.

[110]

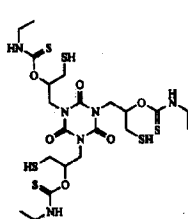
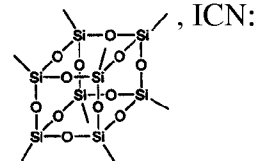
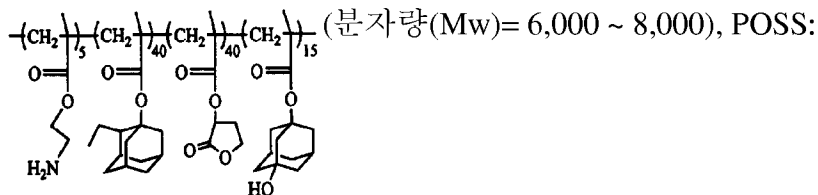
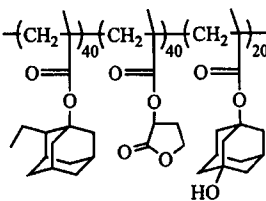
[111] D. 반도체 소자의 미세 패턴 평가

[112] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 반도체 소자의 미세 패턴을 각각 CD-SEM(Hitachi-S9220), FE-SEM(Hitachi-S4300), 엘립소메터(J.A. Woollam-WVASE32) 장비를 사용하여 굴절률(n), 패턴의 선폭(critical dimension: CD), 제1 포토레지스트 패턴 선폭(1차 CD)과 제2 포토레지스트 패턴 선폭(2차 CD) 차이($\Delta CD = 1차 CD - 2차 CD$), 2차 패턴(제2 포토레지스트 패턴) 프로파일, 해상력 등을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 또한, 층간 거울막의 효과를 나타내기 위하여, 도 6에 상기 실시예 1에 따라 형성된 미세 패턴(50nm)의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다.

[113] 표 1

	감광성 고분자	광산 발생제	가교제	염기성 산화산 조절제	굴절율 증가제	용매
비교예 1	A-1-1 4g	트리페닐 설포늄 노나 플레이트 0.254g	-	트리 옥틸 아민 0.059g	-	PGMEA 95.686g
실시예 1			에틸렌디아민 0.12g		-	PGMEA 95.566g
실시예 2			트리에틸렌테트라민 0.12g		-	PGMEA 95.566g
실시예 3			에틸렌디아민 0.12g		POSS 0.08g	PGMEA 95.486g
실시예 4			트리에틸렌테트라민 0.12g		POSS 0.08g	PGMEA 95.486g
실시예 5			에틸렌디아민 0.12g		ICN 0.08g	PGMEA 95.486g
실시예 6			트리에틸렌테트라민 0.12g		ICN 0.08g	PGMEA 95.486g
실시예 7			Q-1-1 0.02g	-	-	PGMEA 95.726g
실시예 8			Q-1-1 0.02g		POSS 0.08g	PGMEA 95.646g
실시예 9			Q-1-1 0.02g		ICN 0.08g	PGMEA 95.646g
실시예 10			Q-1-1 0.02g 트리에틸렌테트라민 0.12g		-	PGMEA 95.606g
실시예 11			Q-1-1 0.02g 에틸렌디아민 0.12g		POSS 0.08g	PGMEA 95.526g
실시예 12			Q-1-1 0.02g 트리에틸렌테트라민 0.12g		ICN 0.08g	PGMEA 95.526g

[114]

[115] (A-1-1: $\text{-(CH}_2\text{)}_{40}\text{-(CH}_2\text{)}_{40}\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-}$ (분자량(Mw)= 3,000 ~ 12,000), Q-1-1:

, PGMEA: 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트)

[116]

[117] 표 2

	해상력	Δ CD(1차CD-2차CD)	층간 거울막 효과	
			굴절률 (n값)	2차 패턴 프로파일
비교예 1	<50nm	-	-	-
실시예 1	<50nm	1.7nm	1.749	Vertical
실시예 2	<50nm	1.5nm	1.755	Vertical
실시예 3	<50nm	2.0nm	1.756	Vertical
실시예 4	<50nm	1.4nm	1.785	Vertical
실시예 5	<50nm	1.6nm	1.789	Vertical
실시예 6	<50nm	1.7nm	1.792	Vertical
실시예 7	<50nm	1.4nm	1.778	Vertical
실시예 8	<50nm	1.2nm	1.769	Vertical
실시예 9	<50nm	1.8nm	1.801	Vertical
실시예 10	<50nm	1.1nm	1.778	Vertical
실시예 11	<50nm	1.5nm	1.759	Vertical
실시예 12	<50nm	1.8nm	1.811	Vertical

[118]

[119] 동일한 포토레지스트 조성물을 사용한 포토레지스트막의 굴절률 측정 결과, 층간 거울막이 형성되지 않은 제1 포토레지스트막(비교예)의 굴절률은 1.688로 측정되었으며, 층간 거울막이 형성된 제1 포토레지스트 패턴(실시예 1 내지 12)의 굴절률은 각각 1.749 내지 1.811로서, 층간 거울막이 형성되지 않은 포토레지스트막(제2 포토레지스트막)에 비하여 증가하였다. 또한, 상기 제1 포토레지스트 패턴 굴절률이 증가할수록 제1 포토레지스트 패턴 굴절률과 제2 포토레지스트막 굴절률의 차이가 커지게 되어, 제2 포토레지스트 패턴(2차 패턴) 프로파일이 보다 우수한 결과(보다 확실한 버티칼(vertical) 모양)를 보였다.

[120]

산업상 이용가능성

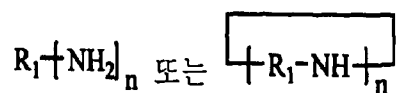
[121]

본 발명에 따른 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법은, 30nm급 해상력의 미세 패턴을 갖는 반도체 소자의 제조에 유용하다.

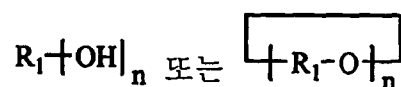
청구범위

- [청구항 1] 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 제1 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;
 상기 제1 포토레지스트 패턴을 110 내지 220°C로 가열(하드닝 베이킹)하여 층간 거울막을 형성하는 단계;
 상기 결과물 상에 제2 포토레지스트막을 형성하는 단계; 및
 상기 제2 포토레지스트막에 노광 마스크 없이 제2 포토레지스트막의 문턱에너지보다 낮은 값의 에너지를 갖는 광(저에너지 광)으로 노광 및 현상 공정을 수행하여, 상기 제1 포토레지스트 패턴 사이에 층간 거울막의 난반사에 의한 제2 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 층간 거울막의 상기 저에너지 광에 대한 굴절률은, 상기 제2 포토레지스트막의 굴절률에 비하여 1 내지 50% 높은 것인 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 포토레지스트 패턴을 형성하기 위한 포토레지스트 조성물은, 감광성 고분자 3 내지 30중량%; 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 가교제 0.5 내지 20중량부; 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 광산발생제 0.05 내지 15중량부; 및 나머지 용매를 포함하는 것인 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 아민 타입 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 알코올 타입 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 아마이드 타입의 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 고분자 염기 안정제(Quencher) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.

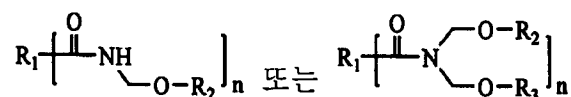
[화학식 1]



[화학식 2]

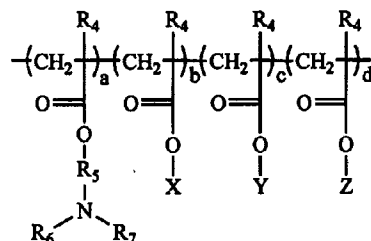


[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서, R_1 은 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 5개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 10의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 5개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 15의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 15의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, n 은 1 내지 6의 정수이다.

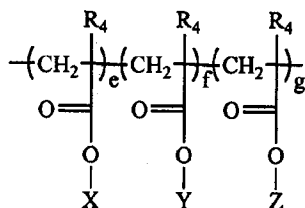
[화학식4]



상기 화학식 4에서, R_4 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기이고, R_5 는, 헤테로 원소를 1 내지 10개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 20의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 또는 헤테로 원소를 1 내지 5개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 15의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 15의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, X , Y 및 Z 는 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 20개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 25의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 25의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, a , b , c 및 d 는 상기 고분자를 이루는 전체 단량체에 대한 각 반복 단위의 몰%로서, a 는 5 내지 75몰%이고, b , c 및 d 는 각각 독립적으로, 0 내지 95몰%로서, b , c 및 d 중 적어도 하나는 0몰% 보다 큰 것이다. 제3항에 있어서, 상기 광광성 고분자는 하기 화학식 5로 표시되는 것인 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.

[청구항 5]

[화학식5]



상기 화학식 5에서, R_4 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기이고, X , Y 및 Z 는 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 20개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 25의 사슬형 또는 탄소수

3 내지 25의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, e, f 및 g는 상기 고분자를 이루는 전체 단량체에 대한 각 반복 단위의 몰%로서, e는 10 내지 75몰%이고, f는 15 내지 80몰%이며, g는 10 내지 75몰%이다.

[청구항 6]

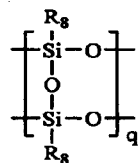
제3항에 있어서, 상기 포토레지스트 조성물은, 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부의 염기성 산화산 조절제, 또는 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 0.01 내지

10중량부의 염기성 산화산 조절제 및 0.01 내지 10중량부의 굴절률 증가제를 더욱 포함하는 것인 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.

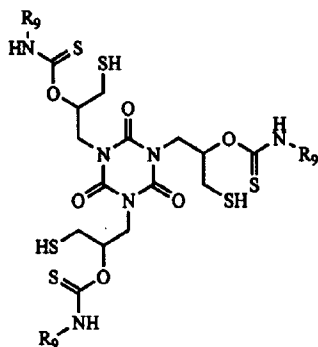
[청구항 7]

제6항에 있어서, 상기 굴절률 증가제는, 분자량 300 내지 100,000의 하기 화학식 6으로 표시되는 실록산 타입 화합물 및 하기 화학식 7로 표시되는 이소시아누레이트 타입 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 반도체 소자의 미세 패턴 형성 방법.

[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 6 및 7에서, R₈ 및 R₉는 헤테로 원소를 1 내지 21개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 19의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 19의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, q는 2 내지 1,000의 정수이다.

[청구항 8]

감광성 고분자 3 내지 30중량%;

상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 가교제 0.5 내지 20중량부;

상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 광산발생제 0.05 내지 15중량부; 및

나머지 용매를 포함하며,

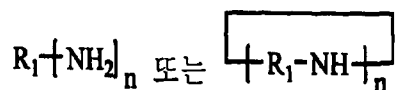
포토레지스트 패턴 형성 후, 110 내지 220°C의 가열(하드닝

레이크)을 통하여, 패턴 표면에 층간 거울막을 형성할 수 있는 것인 포토레지스트 조성물.

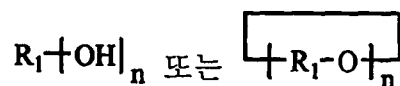
[청구항 9]

제8항에 있어서, 상기 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 아민 타입 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 알코올 타입 화합물, 하기 화학식 3으로 표시되는 아마이드 타입의 화합물, 하기 화학식 4로 표시되는 고분자 염기 안정제(Quencher)

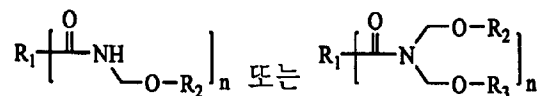
[화학식1]



[화학식2]

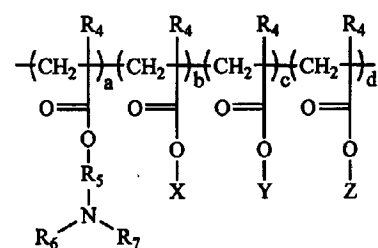


[화학식3]



상기 화학식 1 내지 3에서, R_1 은 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 5개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 10의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 5개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 15의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 15의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, n 은 1 내지 6의 정수이다.

[화학식4]

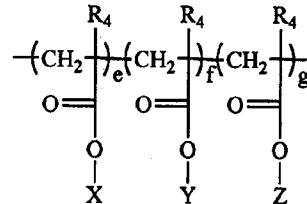


상기 화학식 4에서, R_4 는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기이고, R_5 는, 헤테로 원소를 1 내지 10개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 20의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, R_6 및 R_7 은 각각 독립적으로, 수소, 또는 헤테로 원소를 1 내지 5개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 15의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 15의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이며, X , Y 및 Z 는 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 20개 포함하거나

포함하지 않는 탄소수 1 내지 25의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 25의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, a, b, c 및 d는 상기 고분자를 이루는 전체 단량체에 대한 각 반복 단위의 몰%로서, a는 5 내지 75몰%이고, b, c 및 d는 각각 독립적으로, 0 내지 95몰%로서, b, c 및 d 중 적어도 하나는 0몰% 보다 큰 것이다. 제8항에 있어서, 상기 감광성 고분자는 하기 화학식 5로 표시되는 것인 포토레지스트 조성물.

[청구항 10]

[화학식5]



상기 화학식 5에서, R₄는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸기이고, X, Y 및 Z는 각각 독립적으로, 헤테로 원소를 1 내지 20개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 25의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 25의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, e, f 및 g는 상기 고분자를 이루는 전체 단량체에 대한 각 반복 단위의 몰%로서, e는 10 내지 75몰%이고, f는 15 내지 80몰%이며, g는 10 내지 75몰%이다.

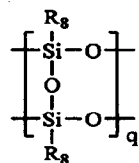
[청구항 11]

제8항에 있어서, 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부의 염기성 산화산 조절제 또는 상기 감광성 고분자 100중량부에 대하여, 0.01 내지 10중량부의 염기성 산화산 조절제 및 0.01 내지 10중량부의 굴절률 증가제를 더욱 포함하는 것인 포토레지스트 조성물.

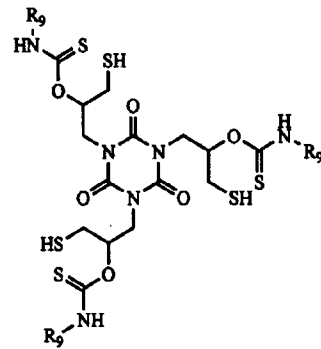
[청구항 12]

제8항에 있어서, 상기 굴절률 증가제는, 분자량 300 내지 100,000의 하기 화학식 6으로 표시되는 실록산 타입 화합물 및 하기 화학식 7로 표시되는 이소시아누레이트 타입 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 포토레지스트 조성물.

[화학식6]

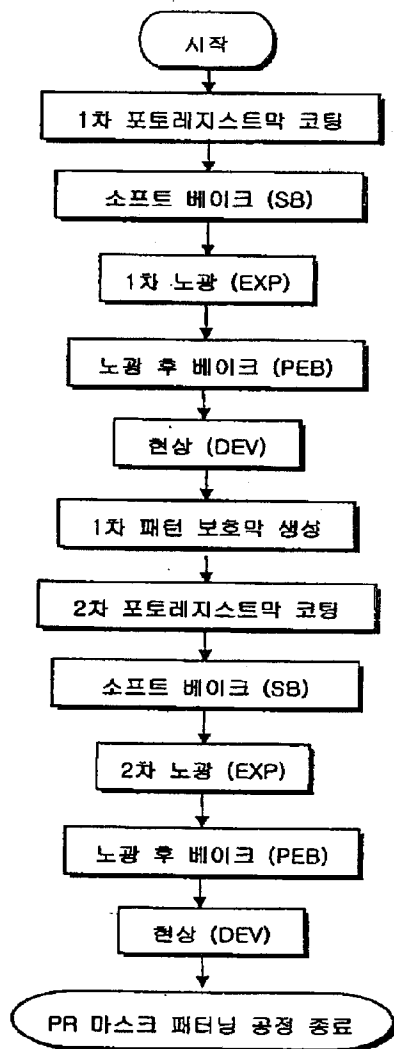


[화학식7]

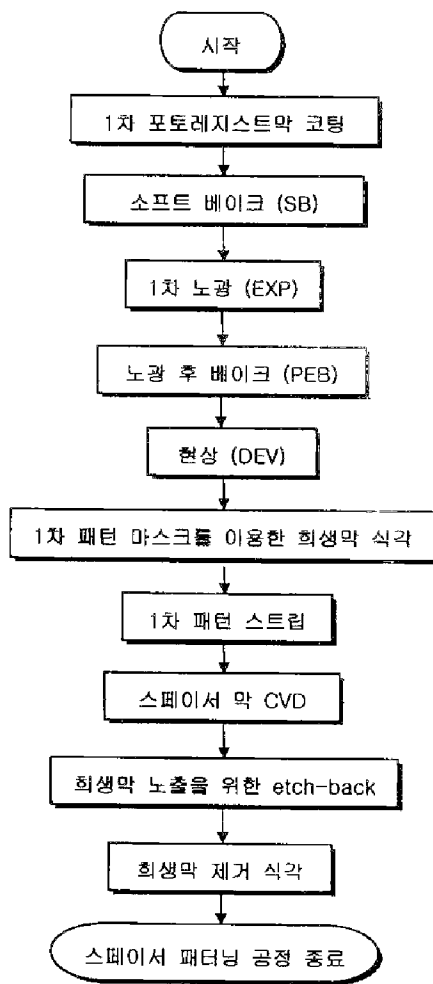


상기 화학식 6 및 7에서, R₈ 및 R₉는 헤테로 원소를 1 내지 21개 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 19의 사슬형 또는 탄소수 3 내지 19의 고리형 구조의 아로마틱 또는 알리파틱 탄화수소이고, q는 2 내지 1,000의 정수이다.

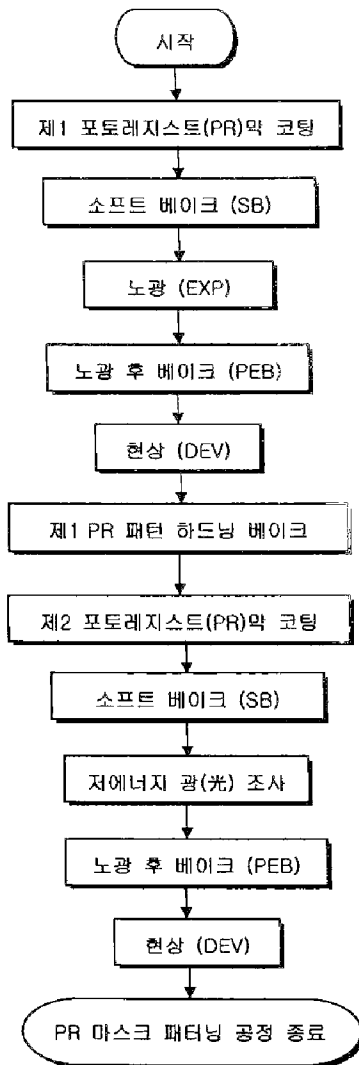
[Fig. 1]



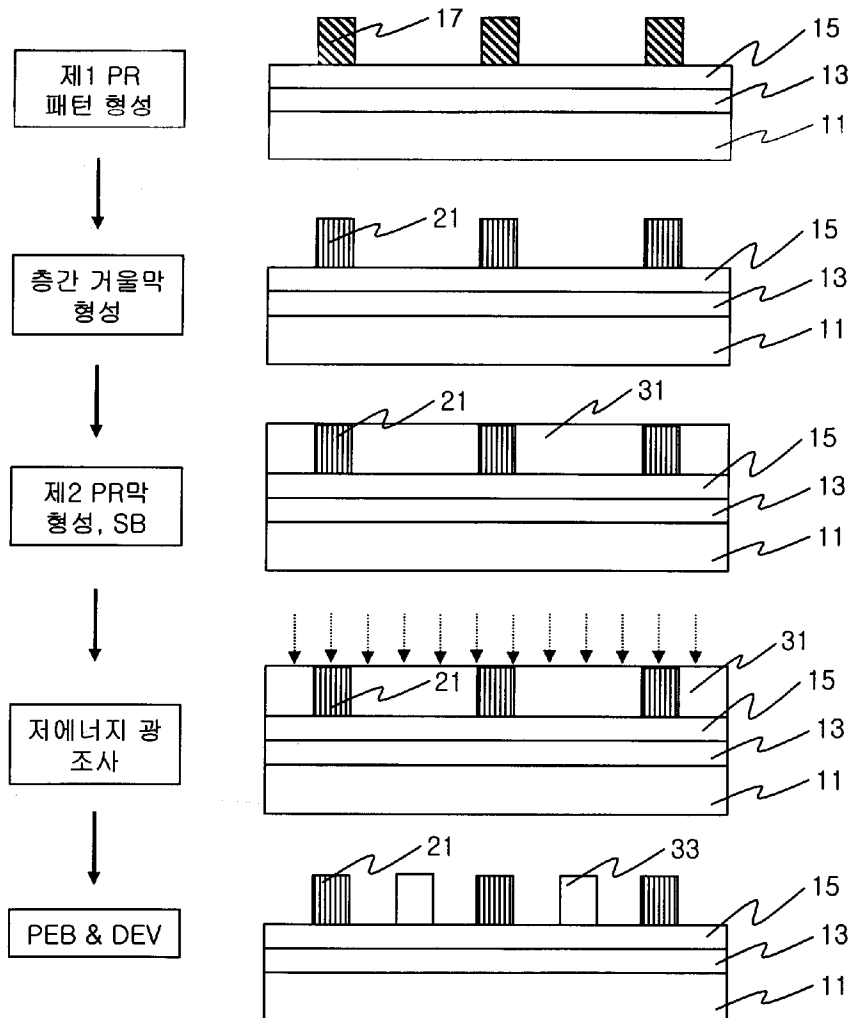
[Fig. 2]



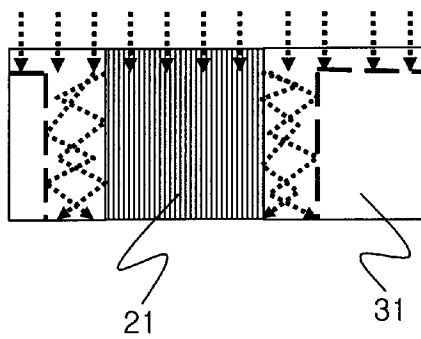
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]

