



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

(11) 공개번호 10-2014-0120212  
(43) 공개일자 2014년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 7/12 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
G03F 7/26 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0036043  
(22) 출원일자 2013년04월02일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 동진세미켄  
인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)  
(72) 발명자  
이정열  
경기 안양시 만안구 안양천서로 245, 20동 205호  
(안양동, 진흥아파트)  
이형근  
경기 화성시 향남읍 행정죽전로4길 26, 302호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 신우

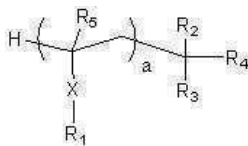
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **미세패턴 형성용 코팅 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성방법**

**(57) 요약**

네가티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴의 표면에 코팅막을 형성하여 패턴의 선폭 크기 또는 구경을 축소시킬 수 있는 미세패턴 형성용 코팅 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성방법이 개시된다. 상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물; 및 유기용매를 포함한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형 탄화수소기이거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 20의 고리형 탄화수소기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 수소 원자 또는 메틸기이며, X는 존재하지 않거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이고, R<sub>4</sub>는 고분자 화합물의 말단으로서, 질소 원자 1 내지 5개를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, a는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰 퍼센트로서, 상기 화학식 1에서는 100몰%이다.

(72) 발명자

**이재우**

경기 부천시 원미구 장말로 102, 1824동 1105호 (상동, 반달마을아파트)

**김재현**

서울 서초구 서초중앙로 200, 2동 801호 (서초동, 삼풍아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10040038

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 소재원천기술개발사업

연구과제명 반도체 소자 제작을 위한 20nm급 DSA(Directed self assembly)소재 및 공정개발

기여율 1/1

주관기관 (주)동진세미켐

연구기간 2011.06.01 ~ 2017.05.31

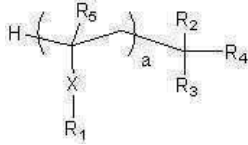
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물; 및 유기용매를 포함하는 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

[화학식 1]

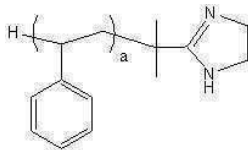


상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형 탄화수소기이거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 20의 고리형 탄화수소기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 수소 원자 또는 메틸기이며, X는 존재하지 않거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이고, R<sub>4</sub>는 고분자 화합물의 말단으로서, 질소 원자 1 내지 5개를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, a는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰 퍼센트로서, 상기 화학식 1에서는 100몰%이다.

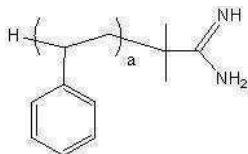
**청구항 2**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물은, 하기 화학식 1a 내지 1p로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

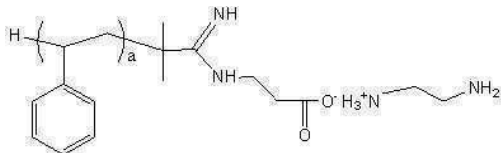
[화학식 1a]



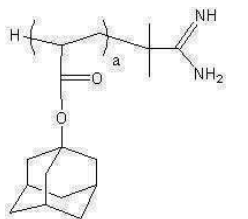
[화학식 1b]



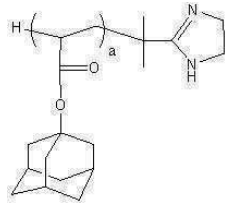
[화학식 1c]



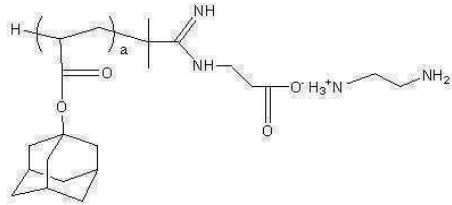
[화학식 1d]



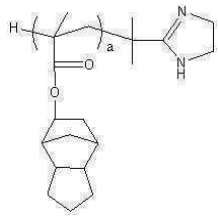
[화학식 1e]



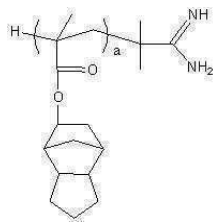
[화학식 1f]



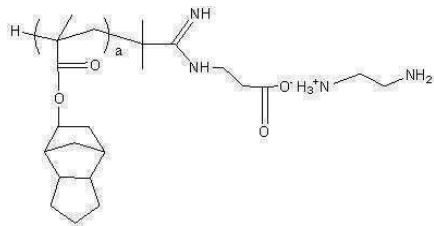
[화학식 1g]



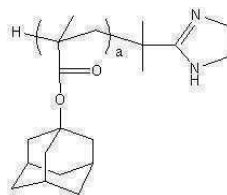
[화학식 1h]



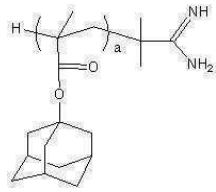
[화학식 1i]



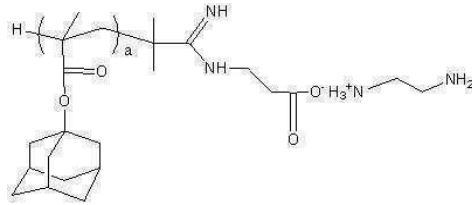
[화학식 1j]



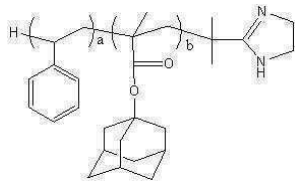
[화학식 1k]



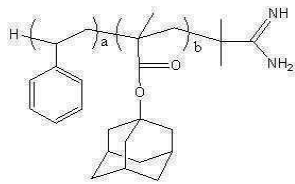
[화학식 1l]



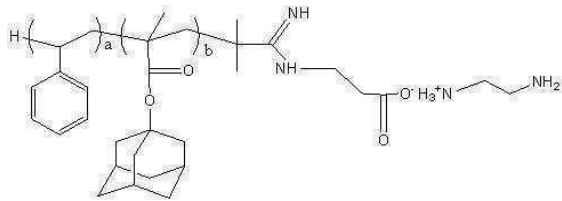
[화학식 1m]



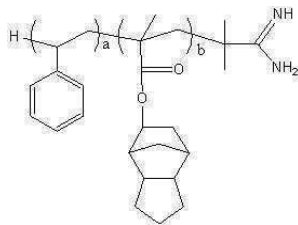
[화학식 1n]



[화학식 1o]



[화학식 1p]



상기 화학식 1a 내지 1l에 있어서, a는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰 퍼센트로서, 100몰%를 나타내고, 화학식 1m 내지 1p에 있어서, a 및 b는 각각의 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, a는 0 내지 100몰%이고, b는 0 내지 100몰%이다.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물의 중량평균분자량은 2,000 내지 100,000인 것인

미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서, 상기 유기용매는 산소 원자 1 내지 4를 포함하는 탄소수 2 내지 12의 탄화수소 화합물인 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서, 상기 유기용매는 탄소수 2 내지 8의 알코올 화합물, 탄소수 2 내지 12의 에테르 화합물, 탄소수 3 내지 12의 케톤 화합물, 탄소수 3 내지 12의 에스테르 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 6**

청구항 4에 있어서, 상기 유기용매는 n-부틸 아세테이트, n-헥산올, n-헵탄올, 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르, 메틸이소부틸 케톤 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물에 대하여, 0.5 내지 15중량%이고, 나머지는 유기용매인 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서, 상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물에 대하여, 산 촉매, 계면활성제, 염기성 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 첨가물을 포함하며, 상기 산 촉매의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물 100중량부에 대하여 0.1 내지 5중량부이고, 상기 계면활성제의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물 100중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부이며, 상기 염기성 화합물의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물 100중량부에 대하여 0.01 내지 2중량부인 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서, 상기 산 촉매는, 염산, 황산, 인산, 메틸 술폰산, 에틸 술폰산, 프로필 술폰산, 부틸 술폰산, 벤젠 술폰산, 2,4-디메틸벤젠 술폰산, 파라톨루엔 술폰산, 캄포 술폰산, 나프틸 술폰산, 사이클로헥실 술폰산, 초산, 에틸초산, 프로필 초산, 이소프로필 초산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 미세패턴 형성용 코팅 조성물.

**청구항 10**

피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트막을 노광 및 네가티브 톤 현상액으로 현상하여, 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 현상된 포토레지스트 패턴 위에, 청구항 1 내지 9에 따른 미세패턴 형성용 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및

상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물이 도포된 포토레지스트 패턴을 80 내지 180℃로 가열 및 현상하여, 코팅막을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 미세패턴 형성방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 미세패턴 형성용 코팅 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 네가티브 톤 현상액을 이용하여 형성된 포토레지스트 패턴의 표면에 코팅막을 형성하여 패턴의 선폭 크기 또는 구경을 축소시킬 수 있는 미세패턴 형성용 코팅 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반도체 디바이스의 소형화 및 집적화에 수반하여, 미세패턴의 구현이 요구되고 있으며, 이러한 미세패턴의 형성 방법으로는 노광장비의 개발 또는 추가적인 공정의 도입을 통한 패턴의 미세화(예를 들면, 패턴 코팅 공정을 통한 패턴 스페이스의 축소)가 가장 효과적이다.

[0003]

[0004] 포토레지스트 패턴 형성방법으로는, 네가티브 톤 현상액을 이용하는 것(NTD, Negative Tone Development)과 포지티브 톤 현상액을 이용하는 것(PTD, Positive Tone Development)이 있다. 상기 네가티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법은 비노광 영역을 네가티브 톤 현상액으로 선택적 용해 및 제거함으로써 패턴을 형성하는 것이며, 포지티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법은 노광 영역을 포지티브 톤 현상액으로 선택적 용해 및 제거함으로써 패턴을 형성하는 것이다. 상기 네가티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법은, 포지티브 톤 현상액을 이용한 패턴 형성방법과 비교하여, 노광량 부족으로 형성하기 어려운 컨택홀 패턴이나 트렌치 패턴 등에서도, 역상의 패턴을 구현함으로써, 동일 패턴 구현 시 패턴의 형성이 용이하고, 노광되지 않은 부분을 제거하기 위한 현상액으로서 유기용매를 사용하므로, 보다 효과적으로 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0005]

[0006] 또한, 상기 추가적인 공정의 도입을 통한 포토레지스트 패턴의 미세화 방법으로는, 형성된 포토레지스트 패턴의 스페이스 부분을 더욱 작게 만드는 패턴 코팅 공정이 있는데, 통상의 상용화된 수용성 고분자를 포함하는 코팅 조성물을 패턴에 코팅하여, 패턴에 일정한 두께의 코팅막(coating layer)을 형성시킴으로써, 미세패턴을 형성하는 것이다. 그러나, 상기 수용성 고분자를 포함하는 코팅 조성물(통상적인 코팅 조성물)을 네가티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴에 코팅하는 경우, 포토레지스트 패턴의 산성화 비율(포토레지스트 패턴의 탈보 호기가 카르복시기(-COOH)로 변환되는 비율)이 통상의 포지티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴에 비하여 높기 때문에, 극성이 큰 수용성 고분자와의 가교 반응율이 높아지고, 패턴이 과도하게 미세화된다. 따라서, 기존의 수용성 고분자를 이용하는 코팅 조성물의 경우, 패턴의 미세화가 어렵고, 온도에 따른 패턴 선평의 변화량(코팅막 두께의 변화량)이 커서 안정적인 선평을 얻기 힘들며, 코팅막 형성 후, 패턴 하부 막질(패턴의 스페이스 부분과 패턴과의 경계면) 등에 이물질(scum) 발생률이 높아지는 문제점이 있다.

[0007]

[0008] 또한, 기존의 수용성 고분자를 이용한 패턴 코팅용 조성물의 산도(pH)가 9 이상일 경우, 코팅용 조성물의 코팅 과정에서 염기성 물질에 의한 포토레지스트 패턴의 변성 및 녹는 현상이 발생할 수 있으며, 수용성 고분자의 에칭(etching) 저항성이 낮아, 트렌치 패턴이나 컨택홀 패턴 스페이스 부분의 CD(Critical Dimension, 단위: nm) 차이가 발생하는 문제도 있다.

**발명의 내용**

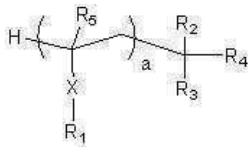
**해결하려는 과제**

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 코팅막을 사용한 미세패턴 형성 시, 네가티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴에 수용성 고분자를 포함하는 코팅 조성물을 사용할 때 발생하는 결함(패턴이 녹는 현상, 온도에 따른 패턴 선평 변화, 이물질 생성 등)을 방지할 수 있는 미세패턴 형성용 코팅 조성물 및 이를 이용한 미세패턴 형성방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물; 및 유기용매를 포함하는 미세패턴 형성용 코팅 조성물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지형 탄화수소기이거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 3 내지 20의 고리형 탄화수소기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 수소 원자 또는 메틸기이며, X는 존재하지 않거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이고, R<sub>4</sub>는 고분자 화합물의 말단으로서, 질소 원자 1 내지 5개를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, a는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰 퍼센트로서, 상기 화학식 1에서는 100몰%이다.

[0014] 또한, 본 발명은, 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트막을 노광 및 네가티브 톤 현상액으로 현상하여, 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 현상된 포토레지스트 패턴 위에, 상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물이 도포된 포토레지스트 패턴을 80 내지 180℃로 가열 및 현상하여, 코팅막을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 미세패턴 형성방법을 제공한다.

**발명의 효과**

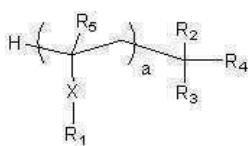
[0015] 본 발명에 따른 미세패턴 형성용 코팅 조성물은, 질소를 포함하는 지용성 고분자 화합물 및 유기용매를 포함하는 것으로서, 네가티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴에 수용성 고분자를 포함하는 코팅용 조성물을 사용할 때 발생하는 결함(패턴이 녹는 현상, 온도에 따른 패턴 선폭 변화, 이물질 생성 등)을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명의 코팅용 조성물은 수용성 고분자를 사용하는 통상의 코팅용 조성물에 비하여, 코팅용 조성물 중, 코팅막을 형성한 부분과 현상 과정에서 제거되는 나머지 부분의 용해율 차이를 극대화시킬 수 있으므로, 미세패턴의 구현에 효과적이며, 미세패턴을 형성하는 가열(bake)공정 중 온도와 시간에 따른 패턴 선폭의 변화량(ΔCD(nm))이 적으므로, 반도체 생산 시, 보다 안정적인 패턴 선폭을 구현할 수 있다. 또한, 본 발명의 코팅용 조성물은 코팅막 형성 후 현상 시, 유기용매(네가티브 톤 현상액과 동일한 현상액 사용 가능)를 사용하므로, 추가적인 현상 장비(unit)를 설치할 필요 없이 패턴 형성 과정에서 사용한 현상 장비를 이용할 수 있어 경제적이다. 또한, 본 발명의 코팅용 조성물은 네가티브 톤 포토레지스트나 수용성 고분자에 비하여 월등한 에칭 저항성 갖는다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0017] 본 발명에 따른 미세패턴 형성용 코팅 조성물은, 네가티브 톤 현상액을 이용하여 형성된 포토레지스트 패턴에 코팅막을 형성하여, 패턴 크기를 축소(미세패턴 형성)하기 위한 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물; 및 유기용매를 포함한다.

[0018] [화학식 1]



[0019]

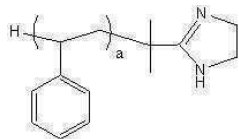
[0020] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 2 내지 15의 선형 또는 가지형 탄화수소기이거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄

소수 3 내지 20, 바람직하게는 탄소수 4 내지 15의 고리형 탄화수소기이고, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub>는 각각 수소 원자 또는 메틸기이며, X는 존재하지 않거나, 산소 원자 1 내지 3개를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 3의 탄화수소기이고, R<sub>1</sub>는 고분자 화합물의 말단으로서, 질소 원자 1 내지 5개를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기이며, a는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰 퍼센트로서, 상기 화학식 1에서는 100몰%이다.

[0021] 상기 R<sub>1</sub>이 탄소수 1 내지 20의 선형 혹은 가지형 탄화수소인 경우, 상기 R<sub>1</sub>의 구체적인 예로는, 메틸기, 메탄올기(-CH<sub>2</sub>OH), 에틸기, 에탄올기(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH), 노말프로필기, 이소프로필기, 노말부틸기, 이소부틸기, 터셔리부틸기, 노말펜틸기, 이소펜틸기, 2-메틸부틸기, 노말헥실기, 이소헥실기, 2,3-디메틸-2-부틸기, 노말헵탄기, 노말옥탄기, 노말데칸기 등의 알킬기를 예시할 수 있다. 상기 R<sub>1</sub>이 탄소수 3 내지 20의 고리형 탄화수소기인 경우, 상기 R<sub>1</sub>은, 탄소수 3 내지 20의 단일환형 또는 다환형 알킬기 또는 알켄기, 탄소수 3 내지 15의 고리형 에스테르기 또는 고리형 에테르기, 탄소수 4 내지 15의 방향족기 등일 수 있다. 상기 탄소수 3 내지 20의 단일환형 또는 다환형 알킬기 또는 알켄기의 구체적인 예로는, 사이클로헥실기, 아다만탄기, 옥타하이드로-4,7-메타노-인텐기, 노보넨기, 디노보넨기가 있고, 상기 탄소수 3 내지 15의 고리형 에스테르기 또는 고리형 에테르기의 구체적인 예로는, 디하이드로-피란-2-온기, 테트라하이드로-피란-2-온기, 옥세탄-2-온기, 4-옥사-트리사이클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-5-온기, 4,8-디옥사-트리사이클로[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]노난-5-온기, 5-옥사-트리사이클로[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]데칸-4-온기, 5,9-디옥사-트라이사이클로[5.2.1.0<sup>3,8</sup>]데칸-4-온기, 7-옥사-비사이클로[2.2.1]헵탄기가 있으며, 상기 탄소수 4 내지 15의 방향족기의 구체적인 예로는, 페닐기, 나프탈렌기, 안트라센기 등이 있다. 상기 예와 같이, 상기 R<sub>1</sub>은 히드록시기(-OH) 등의 치환기로 치환되거나 에테르기(-O-)를 포함할 수 있다. 상기 X의 구체적인 예로는, 카르보닐기(-CO-), 에스테르기(-COO-), 아세테이트기(-CH<sub>2</sub>COO-) 등을 예시할 수 있으며, 상기 R<sub>4</sub>의 구체적인 예로는, 1차 아민, 2차 아민, 아마이드, 아마이드(amidine) 등이 있고, 바람직하게는 아마이드이다.

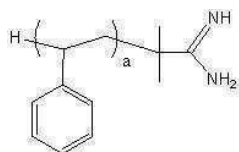
[0022] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물의 대표적인 예로는, 하기 화학식 1a 내지 1q로 표시되는 고분자 화합물을 예시할 수 있다.

[0023] [화학식 1a]



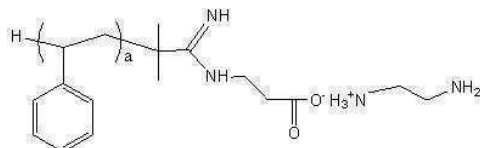
[0024]

[0025] [화학식 1b]



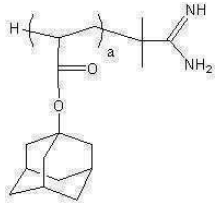
[0026]

[0027] [화학식 1c]



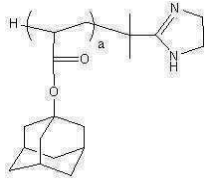
[0028]

[0029] [화학식 1d]



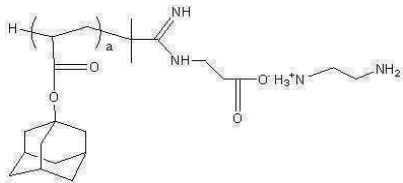
[0030]

[0031] [화학식 1e]



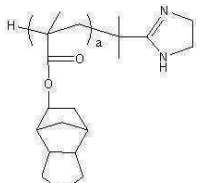
[0032]

[0033] [화학식 1f]



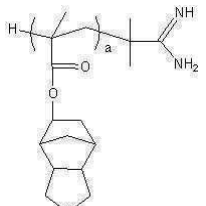
[0034]

[0035] [화학식 1g]



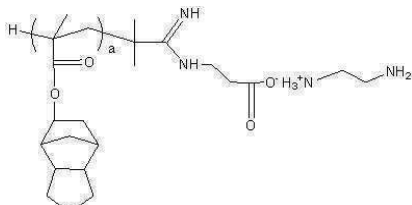
[0036]

[0037] [화학식 1h]



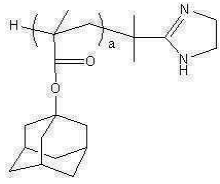
[0038]

[0039] [화학식 1i]



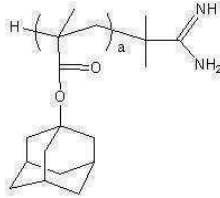
[0040]

[0041] [화학식 1j]



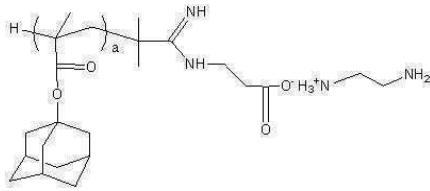
[0042]

[0043] [화학식 1k]



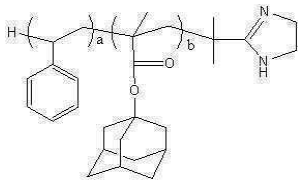
[0044]

[0045] [화학식 1l]



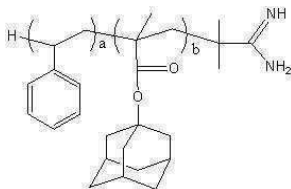
[0046]

[0047] [화학식 1m]



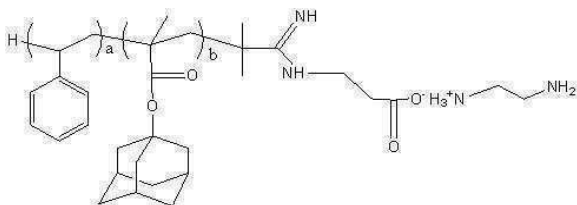
[0048]

[0049] [화학식 1n]



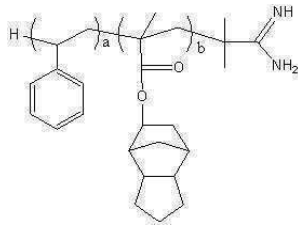
[0050]

[0051] [화학식 1o]



[0052]

[0053] [화학식 1p]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1a 내지 1l에 있어서, a는 고분자를 구성하는 반복단위의 몰 퍼센트로서, 100몰%를 나타내고, 화학식 1m 내지 1p에 있어서, a 및 b는 각각의 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, a는 0 내지 100몰%, 바람직하게는 1 내지 99몰%, 더욱 바람직하게는 50 내지 95몰%이고, b는 0 내지 100몰%, 바람직하게는 1 내지 99몰%, 바람직하게는 5 내지 50몰%이다.

[0056]

상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물의 중량평균분자량은 2,000 내지 100,000, 바람직하게는 3,000 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 15,000이다. 상기 고분자 화합물의 중량평균분자량이 2,000 미만이면, 코팅 시 코팅 성능이 저하될(코팅막 형성이 어려워질) 우려가 있고, 100,000을 초과하면, 유기용매에 대한 용해도가 급격히 떨어질 우려가 있다. 또한, 상기 고분자의 산도(pH)는 7.0 내지 8.5일 수 있다.

[0057]

상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물은, 브러쉬 타입(brush type)의 지용성 고분자 화합물로서, 분자 내에 1개 이상의 질소 원자를 포함하며, 고온(80 내지 180°C)으로 가열 시, 네가티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴 표면의 탈보호되어진 기능성기와 산 염기 반응에 의하여, 패턴 표면의 감광성 고분자와 가교 반응해 패턴 표면에 코팅막을 형성할 수 있다. 즉, 질소를 가지는 고분자로 이루어진 패턴 축소 물질(코팅 조성물)을 포토레지스트 패턴에 도포하면, 포토레지스트 패턴과 상부 코팅막이 가교되어, 포토레지스트 패턴에 모노 레이어(mono layer)가 형성됨으로써, 기존 포토레지스트 패턴의 간격이 감소된 미세패턴이 형성된다.

[0058]

본 발명에 따른 미세패턴 형성용 코팅 조성물에 있어서, 상기 유기용매로는, 코팅 조성물을 이용하여 코팅막 형성 시, 네가티브 톤 현상액으로 현상된 포토레지스트 패턴을 변형시키지 않는 유기용매를 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 유기용매로는, 산소 원자 1 내지 4를 포함하는 탄소수 2 내지 12의 탄화수소 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면, 탄소수 2 내지 8, 바람직하게는 탄소수 4 내지 8, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 내지 8의 알코올 화합물, 탄소수 2 내지 12, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 내지 10의 에테르 화합물, 탄소수 3 내지 12, 바람직하게는 탄소수 4 내지 12, 더욱 바람직하게는 탄소수 6 내지 10의 케톤 화합물, 탄소수 3 내지 12, 바람직하게는 4 내지 10의 에스테르 화합물(예를 들면, 네가티브 톤 현상액인 n-부틸 아세테이트) 등을 사용할 수 있다. 상기 탄소수 2 내지 8의 알코올 화합물의 구체적인 예로는, n-헥산올, n-헵탄올 등이 있으며, 상기 탄소수 2 내지 12인 에테르 화합물의 구체적인 예로는, 디이소프로필 에테르, 디이소부틸 에테르, 디이소펜틸 에테르 등이 있고, 상기 탄소수 3 내지 12인 케톤 화합물의 구체적인 예로는, 메틸이소부틸 케톤 등을 예시할 수 있다. 상기 유기용매로는 상기 화합물들을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0059]

본 발명에 따른 미세패턴 형성용 코팅 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물에 대하여, 0.5 내지 15중량%, 바람직하게는 3 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 8중량%이다. 상기 고분자 화합물의 함량이 0.5중량% 미만이면, 코팅막 형성이 어려워질 우려가 있고, 15중량%를 초과하면, 코팅막의 균일함이 불량해질 우려가 있다. 또한 상기 유기용매의 함량은, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물을 제외한 나머지이다.

[0060]

본 발명에 따른 미세패턴 형성용 코팅 조성물은, 산 촉매, 계면활성제, 염기성 화합물 등을 첨가할 수 있다. 본 발명에 사용되는 산 촉매는, 코팅막 형성 시, 막질의 가교도 또는 가교율을 향상시킬 수 있는 것으로서, 예를 들면, 염산, 황산, 인산, 메틸 술폰산, 에틸 술폰산, 프로필 술폰산, 부틸 술폰산, 벤젠 술폰산, 2,4-디메틸벤

젠 술폰산, 파라톨루엔 술폰산(p-toluenesulfonic acid: PTSA), 캄포 술폰산, 나프틸 술폰산, 사이클로헥실 술폰산, 초산, 에틸초산, 프로필 초산, 이소프로필 초산, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다. 상기 산 촉매 사용 시의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물 100중량부에 대하여, 0.1 내지 5중량부, 바람직하게는 0.5 내지 3중량부이며, 0.1중량부 미만이면, 막질의 가교도 또는 가교율의 향상 효과를 얻지 못할 우려가 있고, 5중량부를 초과하면, 코팅막 형성 시 과량의 산에 의한 과도한 촉매 작용으로 인하여 가교량이 급격히 증가할 우려가 있다.

[0061] 본 발명에 사용되는 계면활성제는, 상기 코팅용 조성물의 균일한 코팅면 등의 코팅성을 증가시키기 위한 것으로서, 통상의 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 패턴의 크기 및 두께에 따라, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 계면활성제의 더욱 구체적인 예로는, 알킬벤젠술폰산염계 계면활성제, 고급아민알로겐화물, 제사암모늄염계 계면활성제, 알킬피리디늄염계 계면활성제, 아미노산계 계면활성제, 술폰이미드계 계면활성제 등을 예시할 수 있다. 상기 계면활성제 사용 시의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 5중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1중량부이며, 0.01중량부 미만이면, 코팅막 형성 시 코팅막의 균일함이 저하될 우려가 있고, 5중량부를 초과하면, 코팅막 형성 시 계면활성제에 의해 발생된 거품에 의하여 코팅 막질이 불량해지거나, 코팅막을 현상하는 과정에서 과량의 계면활성제에 의한 포토레지스트 패턴의 손실이 발생될 우려가 있다.

[0062] 본 발명에 사용되는 염기성 화합물은, 가교제 및 안정제 역할을 하는 것으로서, 통상의 아민 화합물을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 트라이에탄올아민(triethanolamine: TEOA), 2-아미노에탄올(2-aminoethanol), 2-2-아미노에톡시에탄올(2-(2-aminoethoxy)ethanol) 등을 사용할 수 있다. 상기 염기성 화합물 사용 시의 함량은, 전체 미세패턴 형성용 코팅 조성물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 2중량부, 바람직하게는 0.05 내지 1중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량부이며, 0.01중량부 미만이면, 염기성 화합물 사용에 따른 효과를 얻지 못할 우려가 있고, 2중량부를 초과하면, 코팅용 조성물의 염기도가 증가하여, 코팅막 형성 시 포토레지스트 패턴 표면을 변성시킬 우려가 있다.

[0063] 본 발명에 따른 코팅 조성물을 이용한 반도체 소자의 미세패턴 형성방법은, 예를 들면, (a) 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 단계; (b) 상기 포토레지스트막을 소정의 노광 마스크 및 노광기를 사용하여 노광하고, n-부틸 아세테이트 등의 통상적인 네가티브 톤 현상액으로 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; (c) 상기 현상된 포토레지스트 패턴 위에, 상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물을 도포하는 단계; (d) 상기 미세패턴 형성용 코팅 조성물이 도포된 포토레지스트 패턴을 80 내지 180℃로 가열 및 현상하여, 코팅막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0064] 상기 (d) 단계의 가열 과정은 도포된 코팅 조성물과 포토레지스트 패턴 표면의 감광성 고분자가 가교 결합하여 코팅막을 형성하는 단계로서, 상기 가열 과정의 가열 온도는 80 내지 180℃, 바람직하게는 110 내지 150℃이고, 가열 시간은 5 내지 300초, 바람직하게는 50 내지 90초이다. 상기 가열 과정의 가열 온도가 80℃ 미만이거나, 가열 시간이 5초 미만이면, 상기 포토레지스트 패턴에 코팅막(보호막)이 형성되지 못할 우려가 있으며, 가열 온도가 180℃를 초과하거나 가열 시간이 300초를 초과하면, 상기 포토레지스트 패턴이 용융될 우려가 있다.

[0065] 상기 반도체 소자의 미세패턴 형성방법은 통상의 네가티브 톤 현상액으로 형성된 포토레지스트 패턴에, 본 발명에 따른 코팅 조성물을 사용하여, 통상의 코팅막 형성 단계를 적용한 것으로서, 통상적인 수용성 고분자를 포함하는 코팅 조성물을 사용하는 경우와는 달리, 추가적인 현상 장비(unit) 등을 설치할 필요가 없어, 장비의 활용률을 높일 수 있다.

[0066] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0067] [제조예 1] 화학식 1a로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0068] 질소 환류된 500mL 반응기에 비닐벤젠(관용명: 스타이렌) 44.8g(0.5mol)과 연쇄이동제인 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐 11.7g(0.05mol) 및 2,2"-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-닐)프로판](VA-061, 제조사: wako사) 0.5g을 넣고, 반응물을 80℃에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합반응이 종결된 후, 150mL의 탈이온수를 이용하여 반응물을 3회 수세하였다. 상기 반응물을 메탄올에 천천히 적가하며 침전시킨 다음, 드라이 오븐으로 건조하여 상기 화학식 1a로 표시되는 지용성 고분자 화합물 29.1g을 얻었다(수율: 65%). GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 합성된 고분자의 중량평균분자량(Mw) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 분석하였다(Mw=9,250, PD=1.45).
- [0069] [제조예 2] 화학식 1b로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0070] 질소 환류된 500mL 반응기에 비닐벤젠 44.8g(0.5mol)과 연쇄이동제인 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐 11.7g(0.05mol) 및 2,2"-아조비스(2-amidinopropane) 디하이드로클로라이드 0.5g을 넣고, 반응물을 80℃에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합반응이 종결된 후, 150mL의 탈이온수를 이용하여 반응물을 3회 수세하였다. 상기 반응물을 메탄올에 천천히 적가하면서 침전시킨 다음, 드라이 오븐으로 건조하여 상기 화학식 1b로 표시되는 지용성 고분자 화합물 26.0g을 얻었다(수율: 58%). GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 합성된 고분자의 중량평균분자량(Mw) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 분석하였다(Mw=7,500, PD=1.37).
- [0071] [제조예 3] 화학식 1c로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0072] 질소 환류된 500mL 반응기에 비닐벤젠 44.8g(0.5mol)과 연쇄이동제인 2,4-디페닐-4-메틸-1-펜텐 11.7g(0.05mol) 및 2,2"-아조비스[N-(2-카복시에틸)-2-메틸프로피오나] 0.5g을 넣고, 반응물을 80℃에서 24시간 동안 중합시켰다. 반응이 종결된 후 반응기의 온도를 0℃로 낮추고, 1,2-에틸렌디아민 1.0g을 천천히 적가하여 주며 1시간 동안 반응시킨 후, 150mL의 탈이온수를 이용하여 반응물을 3회 수세하였다. 상기 반응물을 메탄올에 천천히 적가하면서 침전시킨 다음, 드라이 오븐으로 건조하여 상기 화학식 1c로 표시되는 지용성 고분자 화합물 21.5g을 얻었다(수율: 43%). GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여 합성된 고분자의 중량평균분자량(Mw) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 분석하였다(Mw=6,230, PD=1.44).
- [0073] [제조예 4] 화학식 1d로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0074] 상기 제조예 1의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 아크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 103.0g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 1d로 표시되는 지용성 고분자 화합물 79.3g을 얻었다(수율: 77%, Mw=10,640, PD=1.51).
- [0075] [제조예 5] 화학식 1e로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0076] 상기 제조예 2의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 아크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 103.0g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 상기 화학식 1e로 표시되는 지용성 고분자 화합물 63.8g을 얻었다(수율: 62%, Mw=9,410, PD=1.45).
- [0077] [제조예 6] 화학식 1f로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0078] 상기 제조예 3의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 아크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 103.0g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 상기 화학식 1f로 표시되는 지용성 고분자 화합물 55.6g을 얻었다(수율: 54%, Mw=6,650, PD=1.50).
- [0079] [제조예 7] 화학식 1g로 표시되는 고분자 화합물의 제조
- [0080] 상기 제조예 1의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-닐

110.2g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 1g로 표시되는 지용성 고분자 화합물 74.9g을 얻었다(수율: 68%, Mw=9,950, PD=1.44).

[0081] [제조예 8] 화학식 1h로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0082] 상기 제조예 2의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.02,6]데칸-8-닐 110.2g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 상기 화학식 1h로 표시되는 지용성 고분자 화합물 65.0g을 얻었다(수율: 59%, Mw=9,630, PD=1.35).

[0083] [제조예 9] 화학식 1i로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0084] 상기 제조예 3의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.02,6]데칸-8-닐 110.2g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 상기 화학식 1i로 표시되는 지용성 고분자 화합물 67.2g을 얻었다(수율: 61%, Mw=8,020, PD=1.41).

[0085] [제조예 10] 화학식 1j로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0086] 상기 제조예 1의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 메타크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 110.0g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 1j로 표시되는 지용성 고분자 화합물 57.2g을 얻었다(수율: 52%, Mw=8,910, PD=1.49).

[0087] [제조예 11] 화학식 1k로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0088] 상기 제조예 2의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 메타크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 110.0g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 상기 화학식 1k로 표시되는 지용성 고분자 화합물 60.5g을 얻었다(수율: 55%, Mw=7,840, PD=1.48).

[0089] [제조예 12] 화학식 1l로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0090] 상기 제조예 3의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 메타크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 110.0g(0.5mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 상기 화학식 1l로 표시되는 지용성 고분자 화합물 53.9g을 얻었다(수율: 49%, Mw=7,250, PD=1.45).

[0091] [제조예 13] 화학식 1m으로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0092] 상기 제조예 1의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 비닐벤젠 22.4g(0.25mol) 및 메타크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 55.0g(0.25mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 1m으로 표시되는 지용성 고분자 화합물(a, b 각각 독립적으로 50몰%) 39.5g을 얻었다(수율: 52%, Mw=9,110, PD=1.44).

[0093] [제조예 14] 화학식 1n으로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0094] 상기 제조예 2의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 비닐벤젠 22.4g(0.25mol) 및 메타크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 55.0g(0.25mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 상기 화학식 1n으로 표시되는 지용성 고분자 화합물(a, b 각각 독립적으로 50몰%) 37.1g을 얻었다(수율: 48%, Mw=8,590, PD=1.46).

[0095] [제조예 15] 화학식 1o로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0096] 상기 제조예 3의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 비닐벤젠 22.4g(0.25mol) 및 메타크릴산 아다만탄-1-닐 에테르 55.0g(0.25mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 3과 동일한 방법으로 상기 화학식 1o로 표시되는 지용

성 고분자 화합물(a, b 각각 독립적으로 50몰%) 32.5g을 얻었다(수율: 42%, Mw=9,040, PD=1.51).

[0097] [제조예 16] 화학식 1a로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0098] 상기 제조예 1의 2,2"-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-닐)프로판] 0.5g 대신에, 동일 물질 0.25g을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 1a로 표시되는 지용성 고분자 화합물 36.7g을 얻었다(수율: 82%, Mw=14,750, PD=1.61).

[0099] [제조예 17] 화학식 1a로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0100] 상기 제조예 1의 2,2"-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-닐)프로판] 0.5g 대신에, 동일 물질 1.0g을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 상기 화학식 1a로 표시되는 지용성 고분자 화합물 25.1g을 얻었다(수율: 56%, Mw=6,120, PD=1.35).

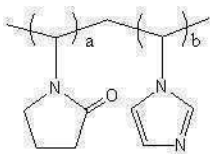
[0101] [제조예 18] 화학식 1p로 표시되는 고분자 화합물의 제조

[0102] 상기 제조예 2의 비닐벤젠 44.8g(0.5mol) 대신에, 비닐벤젠 22.4g(0.25mol)과 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-닐 55.0g(0.25mol)을 사용하는 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 상기 화학식 1p로 표시되는 지용성 고분자 화합물(a, b 각각 독립적으로 50몰%) 37.1g을 얻었다(수율: 48%, Mw=9,430, PD=1.48).

[0103] [실시에 1-1 내지 1-19 및 비교예 1] 미세패턴 형성용 코팅 조성물의 제조

[0104] 하기 표 1의 구성에 따라, 제조예 1 내지 18의 지용성 고분자 화합물 또는 하기 화학식 2의 수용성 고분자 화합물(a 및 b는 각각 70몰% 및 30몰%임), 지용성 및 수용성 계면활성제인 3M사의 FC4430을 용매(지용성 고분자 화합물은 n-부틸 아세테이트(nBA), 수용성 고분자 화합물은 탈이온수)에 완전히 용해시킨 후, 0.2 $\mu$ m의 디스크 필터로 여과하여 미세패턴 형성용 코팅 조성물을 제조하였다.

[0105] [화학식 2]



[0106]

표 1

[0107]

	고분자 수지		계면활성제		용매	
	제조예	사용량	화합물	사용량	nBA	2-헵탄올
실시에 1-1	1	6.0g			94g	-
실시에 1-2	2	6.0g			94g	-
실시에 1-3	3	6.0g			94g	-
실시에 1-4	4	6.0g			94g	-
실시에 1-5	5	6.0g			94g	-
실시에 1-6	6	6.0g			94g	-
실시에 1-7	7	6.0g			94g	-
실시에 1-8	8	6.0g			94g	-
실시에 1-9	9	6.0g			94g	-
실시에 1-10	10	6.0g			94g	-
실시에 1-11	11	6.0g			94g	-
실시에 1-12	12	6.0g			94g	-
실시에 1-13	13	6.0g			94g	-
실시에 1-14	14	6.0g			94g	-
실시에 1-15	15	6.0g			94g	-

실시예 1-16	16	6.0g			94g	-
실시예 1-17	17	6.0g			94g	-
실시예 1-18	18	6.0g			94g	-
실시예 1-19	7	6.0g			70g	24g
비교예 1	화학식 2	6.0g	FC 4430	0.1g	탈이온수 91g	

[0108] [실시예 2-1 내지 2-19 및 비교예 2] 미세패턴 형성 및 평가

[0109] 실리콘 웨이퍼 위에 33nm의 두께로 ArF 유기반사방지막 조성물 DARC-A125(제조사: ㈜동진세미켐)을 코팅하고, 240℃에서 60초 동안 가열한 후, 100nm의 두께로 네가티브 포토레지스트 조성물 DHA-HV100(ArF 포토레지스트, 제조사: ㈜동진세미켐)을 코팅하고 95℃에서 60초 동안 가열(소프트 베이킹(soft bake))하여 포토레지스트 막을 형성하였다. 상기 포토레지스트 막이 형성된 웨이퍼를 개구수가 0.85인 ArF 노광기(장치명: ASML 1200B, 제조사: ASML사)를 이용하여 노광한 후, 110℃에서 60초 동안 가열하여 노광 중 발생된 산을 증폭시켰으며, 네가티브 톤 현상액(n-부틸 아세테이트)에 15초 동안 침지시켜 현상함으로써, 선폭의 X축이 74nm이고 Y축이 370nm인 가늘고 긴 형태의 컨택홀 패턴(elongated contact hole pattern)을 형성하였다. 상기 컨택홀 패턴이 형성된 웨이퍼에 상기 실시예 1-1 내지 1-19 및 비교예 1에서 제조한 코팅용 조성물을 각각 3장씩 코팅하고, 110℃, 130℃ 및 150℃에서 각각 60초씩 가열한 후, 네가티브 톤 현상액(n-부틸 아세테이트)에 15초 동안 침지시켜 현상함으로써, 홀의 사이즈(직경)가 축소(shrink)된 미세패턴을 얻었다(패턴 위에 코팅막 형성). 비교예 2의 경우, 탈이온수(DI)에 60초 동안 침지시켜 현상하였다.

표 2

[0110]

	패턴 코팅용 조성물	코팅막 형성 전 패턴 직경 (nm)		코팅막 형성 후 패턴 직경 (nm)						150℃에서의 패턴 직경 변화량 (nm)	
		X축	Y축	110℃/60s		130℃/60s		150℃/60s		X축	Y축
				X축	Y축	X축	Y축	X축	Y축		
실시예 2-1	실시예 1-1	74	370	62	356	61	353	59	353	15	17
실시예 2-2	실시예 1-2	74	365	65	355	63	355	61	348	13	17
실시예 2-3	실시예 1-3	75	368	69	358	65	351	61	355	14	13
실시예 2-4	실시예 1-4	74	365	62	352	63	356	59	346	15	19
실시예 2-5	실시예 1-5	74	365	62	356	63	355	61	350	13	15
실시예 2-6	실시예 1-6	76	364	68	352	63	353	63	342	13	22
실시예 2-7	실시예 1-7	74	369	63	355	64	350	62	356	12	13
실시예 2-8	실시예 1-8	72	368	64	359	65	354	62	352	10	16
실시예 2-9	실시예 1-9	75	368	65	352	68	350	66	355	9	13
실시예 2-10	실시예 1-10	74	369	63	355	62	350	62	357	12	12
실시예 2-11	실시예 1-11	76	368	64	357	63	352	63	354	13	14
실시예 2-12	실시예 1-12	74	365	62	359	66	359	61	350	13	15
실시예 2-13	실시예 1-13	74	365	63	354	64	358	62	351	12	14
실시예 2-14	실시예 1-14	75	365	66	351	62	352	63	349	12	16
실시예 2-15	실시예 1-15	78	364	66	352	65	355	65	345	13	19
실시예 2-16	실시예 1-16	74	358	64	343	66	343	61	344	13	14
실시예 2-17	실시예 1-17	75	371	58	356	56	353	56	345	19	26
실시예 2-18	실시예 1-18	72	367	68	358	66	358	65	356	7	11
실시예 2-19	실시예 1-19	74	368	64	355	81	358	64	352	10	16
비교예 2	비교예 1	74	369	69	331	48	280	28	184	46	185

[0111] 상기 표 2로부터, 본 발명의 미세패턴 형성용 코팅 조성물은, 통상적인 네가티브 톤 현상액을 이용한 포토레지스트 패턴 상부에 도포하여 가열(베이킹) 및 현상 과정을 수행함으로써 홀 패턴의 직경을 효과적으로 축소할 수 있음을 알 수 있고, 수용성 고분자 코팅 조성물(비교예 1)과 비교하여, 온도에 따른 홀 패턴의 직경 변화율이 안정적임을 알 수 있다. 특히, 원형이 아닌, 긴 형태의 컨택홀 패턴에서도 X축 및 Y축의 변화량이 일정하다.

[0112] [실시예 3-1 내지 3-19 및 비교예 3-1, 3-2] 미세패턴 형성용 코팅 조성물의 에칭 저항성

[0113] 실시예 1-1 내지 1-19 및 비교예 1에서 제조한 코팅용 조성물을 실리콘 웨이퍼 위에 200nm의 두께로 코팅하고 110℃에서 60초 동안 가열하였다. 에칭 저항성의 비교 및 기준 설정을 위하여, 상기 실시예 2-1 내지 2-19 및 비교예 2에서 사용된 네가티브 포토레지스트 조성물 DHA-HV100(ArF 포토레지스트, 제조사: (주)동진세미켐)을 실리콘 웨이퍼에 코팅하고 95℃에서 60초 동안 가열(소프트 베이크(soft bake))하여 포토레지스트 막을 형성하였다. 상기 포토레지스트 막이 형성된 웨이퍼를 개구수가 0.85인 ArF 노광기(장치명: ASML 1200B, 제조사: ASML사)를 이용하여 노광한 후, 110℃에서 60초 동안 가열하여 노광 중 발생된 산을 증폭시켜 탈보호되어진 두께 200nm의 네가티브 톤 레지스트를 얻었다. 건식 에칭 장비인 TCP-9600PTX(제조사: LAM사)를 이용하여, Gas의 비율이 O<sub>2</sub>:Cl<sub>2</sub>:Ar=1:4:20인 조건 하에서 60초 동안 웨이퍼를 건식 에칭하였으며, 에칭 공정 후의 웨이퍼 두께를 측정된 비율을 표 3에 나타내었다(포토레지스트의 에칭 변화량을 1로 기준하였다).

표 3

[0114]

	미세패턴 조성물	초기두께 (nm)	에칭 후 두께 (nm)	에칭 변화량 (nm)	비교예 3-2 대비 상대적인 에칭비
실시예 3-1	실시예 1-1	200	174	26	0.23
실시예 3-2	실시예 1-2	201	172	29	0.25
실시예 3-3	실시예 1-3	200	173	27	0.23
실시예 3-4	실시예 1-4	203	168	35	0.30
실시예 3-5	실시예 1-5	201	164	37	0.32
실시예 3-6	실시예 1-6	200	165	35	0.30
실시예 3-7	실시예 1-7	202	165	37	0.32
실시예 3-8	실시예 1-8	205	167	38	0.33
실시예 3-9	실시예 1-9	201	163	38	0.33
실시예 3-10	실시예 1-10	201	167	34	0.30
실시예 3-11	실시예 1-11	200	166	34	0.30
실시예 3-12	실시예 1-12	203	164	39	0.34
실시예 3-13	실시예 1-13	200	163	37	0.32
실시예 3-14	실시예 1-14	202	166	36	0.31
실시예 3-15	실시예 1-15	200	166	34	0.30
실시예 3-16	실시예 1-16	201	164	37	0.32
실시예 3-17	실시예 1-17	203	181	22	0.19
실시예 3-18	실시예 1-18	202	173	29	0.25
실시예 3-19	실시예 1-19	205	164	41	0.36
비교예 3-1	비교예 1	204	62	142	1.23
비교예 3-2	포토레지스트	201	86	115	1.00

[0115] 상기 표 3으로부터, 본 발명의 조성물은, 패턴 축소재료나 네가티브 톤 레지스트에서 문제되었던 건식 에칭 조건에서의 저항성도 개선하였음을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명의 미세패턴 형성용 코팅 조성물을, 미세패턴 형성이 요구되는 반도체 생산공정에 적용 시, 온도에 따른 패턴의 직경(선폭(CD)) 편차를 줄일 수 있으며, 높은 에칭 저항성도 갖게 된다.