



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월02일

(11) 등록번호 10-1590809

(24) 등록일자 2016년01월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 39/12 (2006.01) C07C 39/04 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0153751

(22) 출원일자 2012년12월26일

심사청구일자 2014년01월27일

(65) 공개번호 10-2014-0083695

(43) 공개일자 2014년07월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120067602 A

KR1020100080139 A

KR1020090120827 A

KR100833212 B1

(73) 특허권자

제일모직 주식회사

경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)

(72) 발명자

최유정

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

김윤준

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

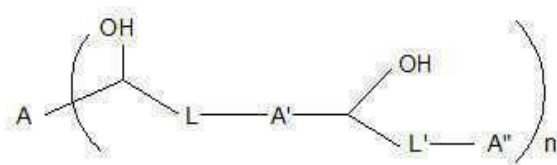
심사관 : 장원길

(54) 발명의 명칭 하드마스크 조성물용 모노머, 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물 및 상기 하드마스크 조성물을 사용하는 패턴형성방법

(57) 요약

하기 화학식 1로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머, 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물 및 이를 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A, A', A'', L, L' 및 n은 명세서에서 정의한 바와 같다.

(72) 발명자

김혜정

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

박요철

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이충현

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

조연진

경기 안양시 동안구 귀인로 294, 311동 1101호 (평촌동, 꿈마을아파트)

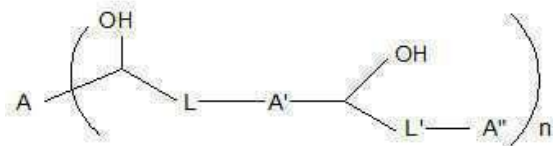
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 A'' 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠 기, 치환 또는 비치환된 나프탈렌 기, 치환 또는 비치환된 바이페닐 기 또는 이들의 조합이고,

A' 는 치환 또는 비치환된 파이렌 기이고,

L 및 L' 는 단일 결합이고,

n은 2이고,

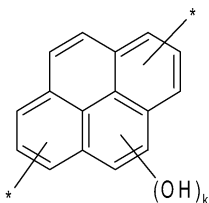
상기 '치환'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30의 아릴알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, C1 내지 C20의 헤테로알킬기, C3 내지 C20의 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C15의 사이클로알키닐기, C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

청구항 2

제1항에서,

상기 A' 는 하기 화학식 2로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머.

[화학식 2]



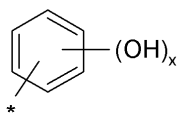
(k는 0 내지 8인 정수)

청구항 3

제1항에서,

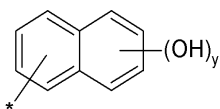
상기 A'' 는 하기 화학식 3 또는 4로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머.

[화학식 3]



(x는 0 내지 5인 정수)

[화학식 4]



(y는 0 내지 7인 정수)

청구항 4

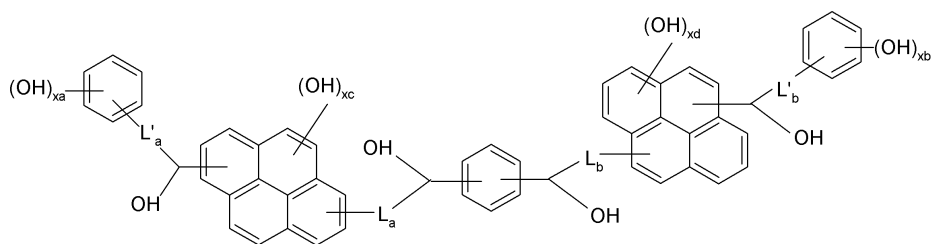
삭제

청구항 5

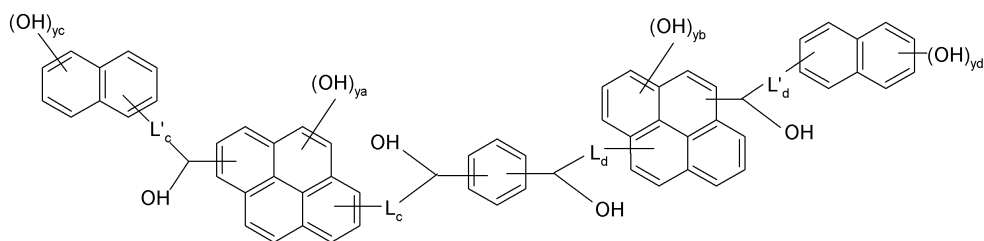
제1항에서,

상기 모노머는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머.

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1 또는 1-2에서,

L_a , L_b , L_c , L_d , L'_a , L'_b , L'_c 및 L'_d 는 단일 결합이고,

x_a 및 x_b 는 각각 독립적으로 0 내지 5인 정수이고,

x_c 및 x_d 는 각각 독립적으로 0 내지 8인 정수이고,

y_a 및 y_b 는 각각 독립적으로 0 내지 8인 정수이고,

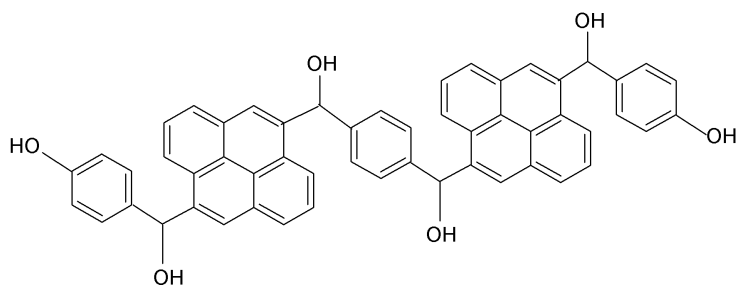
y_c 및 y_d 는 각각 독립적으로 0 내지 7인 정수이다.

청구항 6

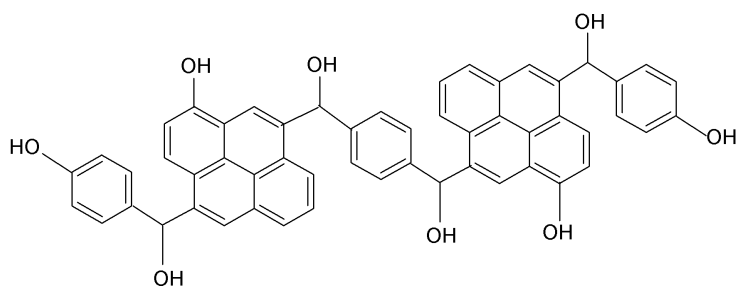
제5항에서,

상기 모노머는 하기 화학식 1-1a, 1-1b, 1-2a 또는 1-2b로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머:

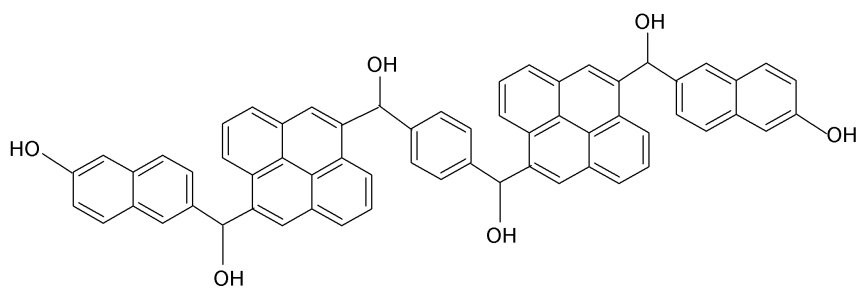
[화학식 1-1a]



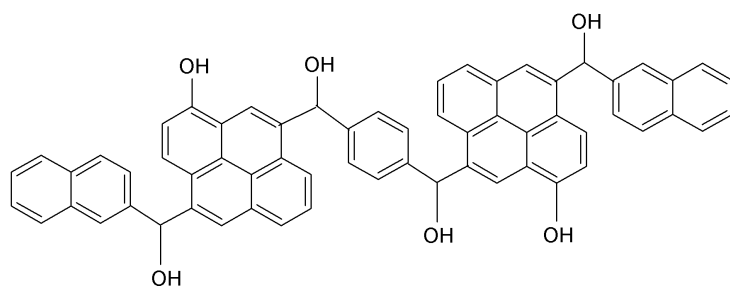
[화학식 1-1b]



[화학식 1-2a]



[화학식 1-2b]



청구항 7

제1항에서,

상기 모노머는 500 내지 3,000의 분자량을 가지는 하드마스크 조성물용 모노머.

청구항 8

제1항 내지 제3항, 및 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 모노머, 그리고

용매

를 포함하는 하드마스크 조성물.

청구항 9

제8항에서,

상기 모노머는 상기 하드마스크 조성물 총합량에 대하여 1중량% 내지 50 중량%로 포함되어 있는 하드마스크 조성물.

청구항 10

기판 위에 재료 층을 제공하는 단계,

상기 재료 층 위에 제8항에 따른 하드마스크 조성물을 적용하는 단계,

상기 하드마스크 조성물을 열처리하여 하드마스크 층을 형성하는 단계,

상기 하드마스크 층 위에 실리콘 함유 박막층을 형성하는 단계,

상기 실리콘 함유 박막층 위에 포토레지스트 층을 형성하는 단계,

상기 포토레지스트 층을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계,

상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 실리콘 함유 박막층 및 상기 하드마스크 층을 선택적으로 제거하고 상기 재료 층의 일부를 노출하는 단계, 그리고

상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계

를 포함하는 패턴 형성 방법.

청구항 11

제10항에서,

상기 하드마스크 조성물을 적용하는 단계는 스핀-온 코팅 방법으로 수행하는 패턴 형성 방법.

청구항 12

제10항에서,

상기 하드마스크 층을 형성하는 단계는 100℃ 내지 500℃에서 열처리하는 패턴 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 하드마스크 조성물용 모노머, 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물 및 상기 하드마스크 조성물을 사용하는 패턴형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 반도체 산업은 수백 나노미터 크기의 패턴에서 수 내지 수십 나노미터 크기의 패턴을 가지는 초미세 기술로 발전하고 있다. 이러한 초미세 기술을 실현하기 위해서는 효과적인 리소그래픽 기법이 필수적이다.

[0003] 전형적인 리소그래픽 기법은 반도체 기판 위에 재료층을 형성하고 그 위에 포토레지스트 층을 코팅하고 노광 및 현상을 하여 포토레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 하여 재료층을 식각하는 과정을 포함한다.

[0004] 근래, 형성하고자 하는 패턴의 크기가 감소함에 따라 상술한 전형적인 리쓰그래픽 기법만으로는 양호한 프로파일을 가진 미세 패턴을 형성하기 어렵다. 이에 따라 식각하고자 하는 재료층과 포토레지스트 층 사이에 일명 하드마스크 층(hardmask layer)이라고 불리는 층을 형성하여 미세 패턴을 형성할 수 있다.

[0005] 한편, 근래 하드마스크 층은 화학기상증착 방법 대신 스핀-온 코팅(spin-on coating) 방법으로 형성하는 것이 제안되었다. 스핀 온 코팅 방법은 하드마스크 조성물이 용매에 대한 용해성을 가질 것이 요구된다.

[0006] 상기 용해성은 하드마스크 조성물로 패턴들 사이의 갭(gap)을 채울 수 있는 갭-필(gap fill) 특성 및 평탄화 특성과도 관련 있다. 하드마스크 조성물용 모노머는 분자량이 작을수록 갭-필 특성이 좋아지는 것이 일반적이다.

[0007] 그러나, 모노머의 분자량이 작아지면 고온 공정 시 아웃 가스(out gasing)가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 일 구현예는 용매에 대한 갭-필 특성, 평탄화 특성 및 용해성을 만족하면서도 아웃 가스가 발생하지 않는 하드마스크 조성물용 모노머를 제공한다.

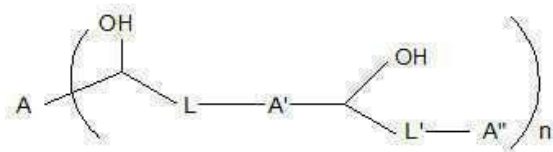
[0009] 다른 구현예는 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물을 제공한다.

[0010] 또 다른 구현예는 상기 하드마스크 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머를 제공한다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] A 및 A'' 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠 기, 치환 또는 비치환된 나프탈렌 기, 치환 또는 비치환된 바이페닐 기 또는 이들의 조합이고,

[0016] A' 는 치환 또는 비치환된 파이렌 기이고,

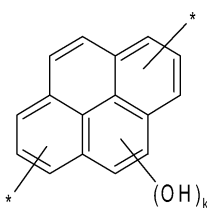
[0017] L 및 L' 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고,

[0018] n은 1 내지 5인 정수이다.

[0019] 상기 화학식 1에서, A, A' 및 A'' 에 연결되어 있는 치환기는 상기 A, A' 및 A'' 의 특정 고리에 한정되지 않고 상기 A, A' 및 A'' 의 모든 고리의 수소와 치환될 수 있다.

[0020] 상기 화학식 1에서, 상기 A' 는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0021] [화학식 2]

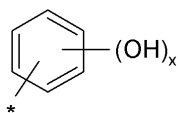


[0022]

[0023] (k는 0 내지 8인 정수)

[0024] 상기 화학식 1에서, 상기 A' 는 하기 화학식 3 또는 4로 표현될 수 있다.

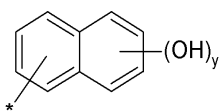
[0025] [화학식 3]



[0026]

[0027] (X는 0 내지 5인 정수)

[0028] [화학식 4]



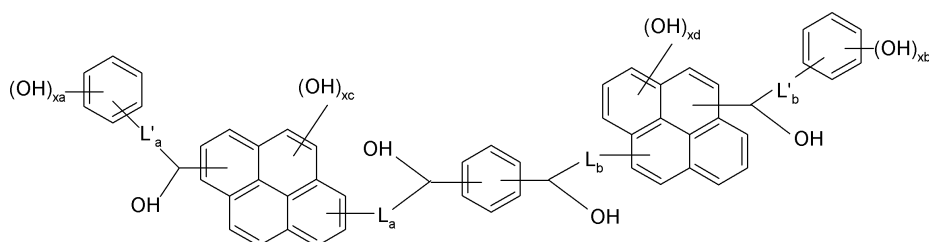
[0029]

[0030] (y는 0 내지 7인 정수)

[0031] 상기 화학식 1에서, n은 1 또는 2인 정수일 수 있다.

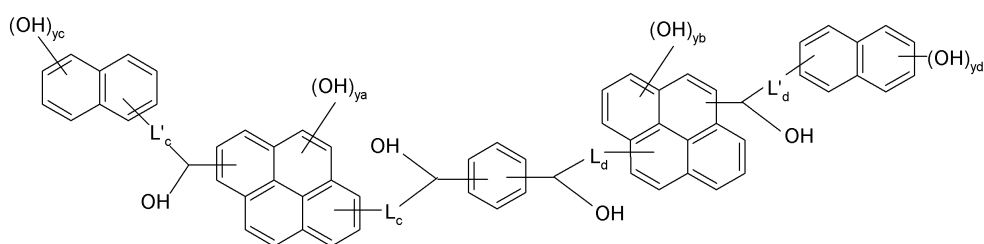
[0032] 상기 화학식 1에서, 상기 모노머는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표현될 수 있다.

[0033] [화학식 1-1]



[0034]

[0035] [화학식 1-2]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1-1 또는 1-2에서,

[0038] La, Lb, Lc, Ld, L' a, L' b, L' c 및 L' d는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고,

[0039] xa 및 xb는 각각 독립적으로 0 내지 5인 정수이고,

[0040] xc 및 xd는 각각 독립적으로 0 내지 8인 정수이고,

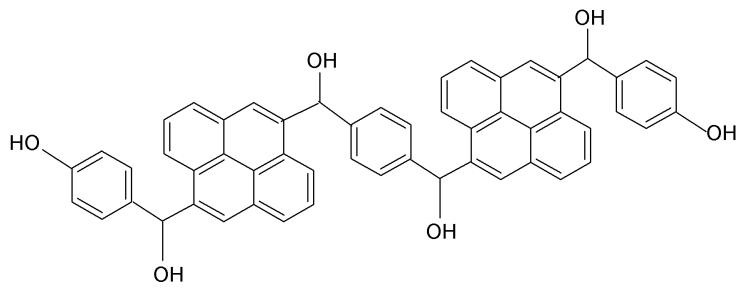
[0041] ya 및 yb는 각각 독립적으로 0 내지 8인 정수이고,

[0042] yc 및 yd는 각각 독립적으로 0 내지 7인 정수이다.

[0043] 상기 하드마스크 조성물용 모노머는 하기 화학식 1-1a, 1-1b, 1-2a 또는 1-2b로 표현될 수 있다.

[0044]

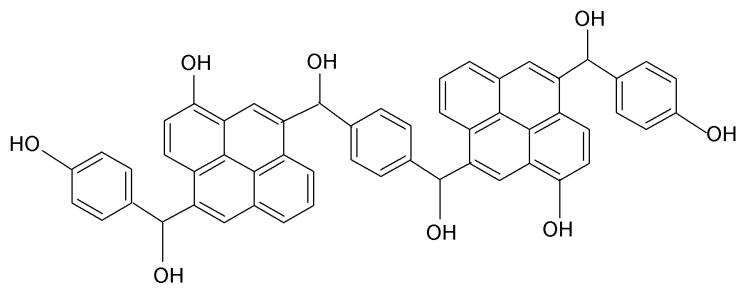
[화학식 1-1a]



[0045]

[0046]

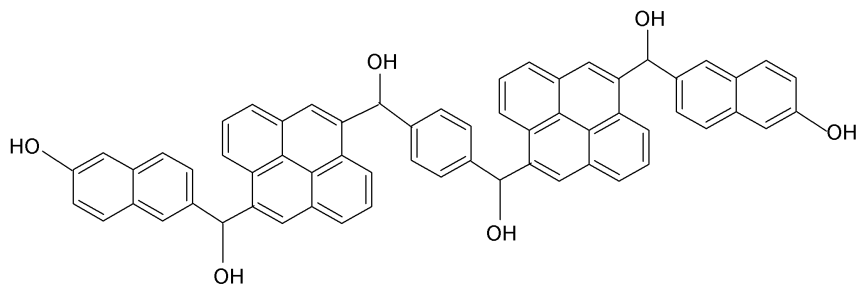
[화학식 1-1b]



[0047]

[0048]

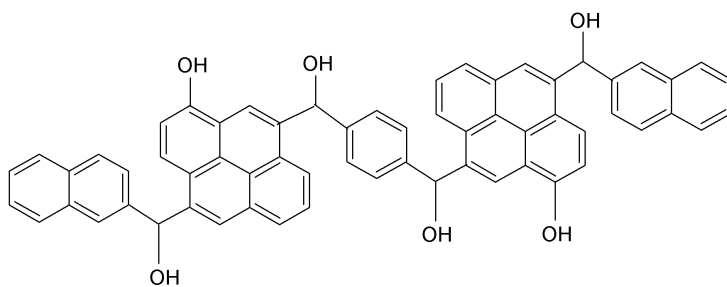
[화학식 1-2a]



[0049]

[0050]

[화학식 1-2b]



[0051]

*

[0052]

상기 하드마스크 조성물용 모노머는 500 내지 3,000의 분자량을 가질 수 있다.

[0053]

다른 구현예에 따르면, 상술한 모노머, 그리고 용매를 포함하는 하드마스크 조성물을 제공한다.

[0054]

상기 모노머는 상기 하드마스크 조성물 총함량에 대하여 1중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.

[0055] 또 다른 구현예에 따르면, 기판 위에 재료 층을 제공하는 단계, 상기 재료 층 위에 상술한 하드마스크 조성물을 적용하는 단계, 상기 하드마스크 조성물을 열처리하여 하드마스크 층을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 층 위에 실리콘 함유 박막층을 형성하는 단계, 상기 실리콘 함유 박막층 위에 포토레지스트 층을 형성하는 단계, 상기 포토레지스트 층을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 실리콘 함유 박막층 및 상기 하드마스크 층을 선택적으로 제거하고 상기 재료 층의 일부를 노출하는 단계, 그리고 상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법을 제공한다.

[0056] 상기 하드마스크 조성물을 적용하는 단계는 스핀-온 코팅 방법으로 수행할 수 있다.

[0057] 상기 하드마스크 층을 형성하는 단계는 약 100℃ 내지 500℃에서 열처리하는 과정을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0058] 용매에 대한 용해성, 갭-필 특성 및 평탄화 특성을 만족하면서도 우수한 광학 특성 또한 확보할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

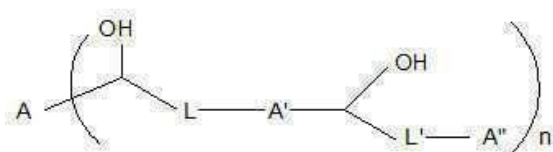
[0060] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl, 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20의 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30의 아릴알킬기, C1 내지 C4의 알콕시기, C1 내지 C20의 헤테로알킬기, C3 내지 C20의 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기, C6 내지 C15의 사이클로알키닐기, C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0061] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.

[0062] 이하 일 구현예에 따른 하드마스크 조성물용 모노머를 설명한다.

[0063] 일 구현예에 따른 하드마스크 조성물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0064] [화학식 1]



[0065]

[0066] 상기 화학식 1에서,

[0067] A 및 A'는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 벤젠 기, 치환 또는 비치환된 나프탈렌 기, 치환 또는 비치환된 바이페닐 기 또는 이들의 조합이고,

[0068] A'는 치환 또는 비치환된 파이렌 기이고,

[0069] L 및 L'는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고,

[0070] n은 1 내지 5인 정수이다.

[0071] 상기 모노머는 치환기에 파이렌 기를 가짐으로써 단단한(rigid) 특성을 가질 수 있다.

[0072] 특히, 상기 모노머는 상기 파이렌 기의 양쪽에 각각 히드록시 기를 가진 구조이며, 상기 히드록시 기의 축합 반응을 바탕으로 증폭 가교가 가능하여 우수한 가교 특성을 나타낼 수 있다.

[0073] 따라서 상기 모노머는 비교적 저온에서 열처리하여도 단시간 내에 고분자 형태로 가교됨으로써 우수한 기계적 특성, 내열 특성, 내화학적 및 식각 저항성과 같은 하드마스크 층에서 요구되는 특성을 나타낼 수 있다.

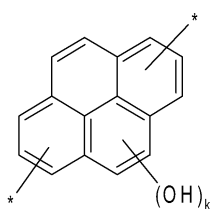
[0074] 또한 상기 모노머는 치환기에 복수의 히드록시기를 포함할 수 있다. 예컨대 상기 파이렌 기는 복수의 히드록시기로 치환될 수 있다. 이에 따라 상기 모노머는 우수한 가교 특성을 나타내며 용매에 대한 용해성 또한 높아서 용액 형태로 제조되어 스핀 온 코팅 방법으로 형성할 수 있다.

[0075] 또한 상기 모노머는 소정의 패턴을 가지는 하부막 위에 스핀-온 코팅 방법으로 형성될 때 패턴들 사이의 갭을 채울 수 있는 갭-필 특성 및 평탄화 특성 또한 우수하다.

[0076] 상기 모노머는 상기 파이렌 기의 양 쪽에 치환 또는 비치환된 벤젠 기, 치환 또는 비치환된 나프탈렌 기, 치환 또는 비치환된 바이페닐 기 또는 이들의 조합을 포함하는 구조이다. 상기 모노머는 이와 같은 구조를 가짐으로써, 우수한 용해도를 가지는 것과 동시에 단단한(rigid) 특성도 확보할 수 있다.

[0077] 상기 화학식 1에서, 상기 A' 는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0078] [화학식 2]



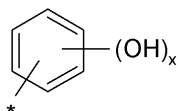
[0079] (k는 0 내지 8인 정수)

[0080] 상기 k는 치환된 히드록시기 수를 나타낸다.

[0081] 상기 화학식 2에서 k는 0 내지 8인 정수일 수 있다.

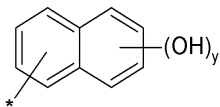
[0082] 상기 화학식 1에서 상기 A' 는 하기 화학식 3 또는 4로 표현될 수 있다.

[0083] [화학식 3]



[0084] (x는 0 내지 5인 정수)

[0085] [화학식 4]



[0086] (y는 0 내지 7인 정수)

[0087] 상기 x 및 y는 각각 치환된 히드록시기 수를 나타낸다.

[0088] 상기 화학식 3에서 x는 1 내지 5인 정수일 수 있다.

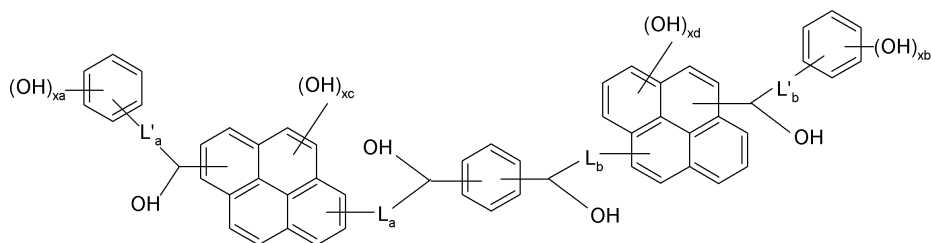
[0089] 상기 화학식 4에서 y는 1 내지 7인 정수일 수 있다.

[0090] 상기 화학식 3에서 x는 1 내지 5인 정수이거나 상기 화학식 4에서 y는 1 내지 7인 정수일 경우, 상기 모노머는 말단에 히드록시 기를 갖게 된다. 이에 따라, 상기 모노머 말단의 히드록시 기 간의 축합 반응, 상기 모노머 말단의 히드록시와 상기 모노머에 존재하는 다른 히드록시 기 간의 축합 반응, 또는 상기 모노머 말단의 히드록시와 다른 모노머 간의 축합 반응을 바탕으로 증폭 가교가 가능하여 우수한 가교 특성을 나타낼 수 있다.

[0094] 상기 모노머에서 n은 1 또는 2인 정수일 수 있다. n이 상기 값을 가짐으로써 우수한 겔-필 특성을 나타내는 동시에 아웃 가스의 발생을 최소화할 수 있다.

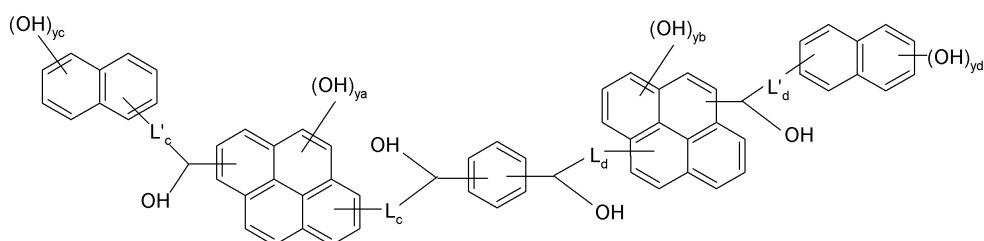
[0095] 상기 모노머는 예컨대 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표현될 수 있다.

[0096] [화학식 1-1]



[0097]

[0098] [화학식 1-2]



[0099]

[0100] 상기 화학식 1-1 또는 1-2에서,

[0101] La, Lb, Lc, Ld, L' a, L' b, L' c 및 L' d는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고,

[0102] xa 및 xb는 각각 독립적으로 0 내지 5인 정수이고,

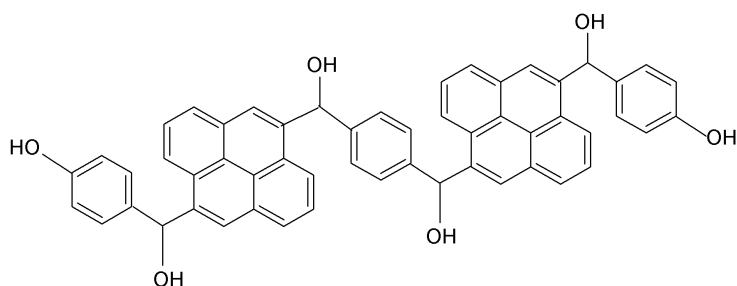
[0103] xc 및 xd는 각각 독립적으로 0 내지 8인 정수이고,

[0104] ya 및 yb는 각각 독립적으로 0 내지 8인 정수이고,

[0105] yc 및 yd는 각각 독립적으로 0 내지 7인 정수이다.

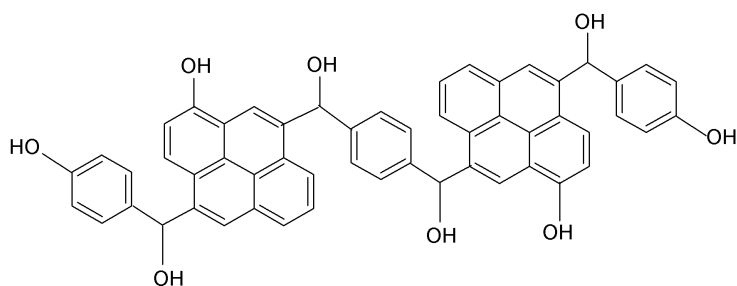
[0106] 상기 모노머는 예컨대 하기 화학식 1-1a, 1-1b, 1-2a 또는 1-2b로 표현될 수 있다.

[0107] [화학식 1-1a]



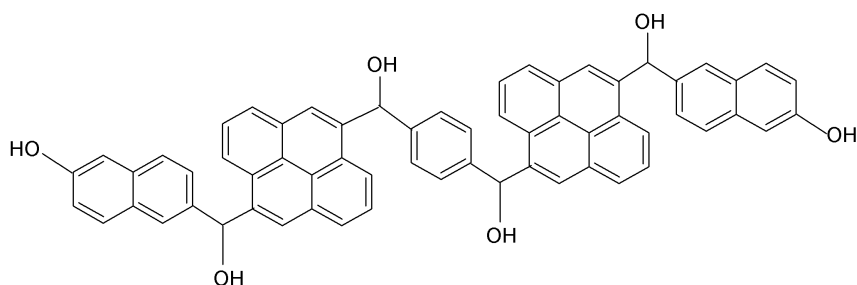
[0108]

[0109] [화학식 1-1b]



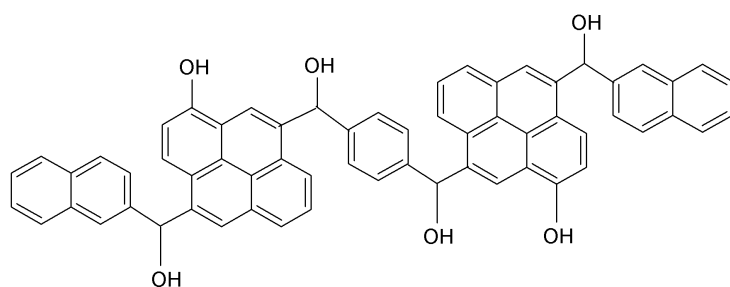
[0110]

[0111] [화학식 1-2a]



[0112]

[0113] [화학식 1-2b]



[0114]

[0115] 상기 모노머는 약 500 내지 3,000 의 분자량을 가질 수 있다. 상기 범위의 분자량을 가짐으로써 고탄소 함량의 상기 모노머가 용매에 대한 우수한 용해도를 가지게 되며 스핀-온 코팅에 의한 양호한 박막을 얻을 수 있다.

[0116] 이하 일 구현예에 따른 하드마스크 조성물에 대하여 설명한다.

[0117] 일 구현예에 따른 하드마스크 조성물은 상술한 모노머 및 용매를 포함한다.

[0118] 상기 모노머는 전술한 바와 같으며, 1종의 모노머가 단독으로 포함될 수도 있고 2종 이상의 모노머가 혼합되어 포함될 수도 있다.

[0119] 상기 용매는 상기 모노머에 대한 충분한 용해성 또는 분산성을 가지는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 디아세테이트, 메톡시 프로판디올, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 부틸에테르, 트리(에틸렌글리콜)모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 사이클로헥산, 에틸라테이트, 감마-부티로락톤, 메틸피롤리돈, 아세틸아세톤 및 에틸 3-에톡시프로피오네이트에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0120] 상기 모노머는 상기 하드마스크 조성물 총 함량에 대하여 약 1중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 모노머가 상기 범위로 포함됨으로써 목적하고자 하는 두께의 박막으로 코팅 할 수 있다.

[0121] 상기 하드마스크 조성물은 추가적으로 계면 활성제를 더 포함할 수 있다.

- [0122] 상기 계면 활성제는 예컨대 알킬벤젠설포산 염, 알킬피리디늄 염, 폴리에틸렌글리콜, 제4 암모늄 염 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 상기 계면 활성제는 상기 하드마스크 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.001중량부 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함함으로써 하드마스크 조성물의 광학적 특성을 변경시키지 않으면서 용해도를 확보할 수 있다.
- [0124] 이하 상술한 하드마스크 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0125] 일 구현예에 따른 패턴 형성 방법은 기판 위에 재료 층을 제공하는 단계, 상기 재료 층 위에 상술한 모노머 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물을 적용하는 단계, 상기 하드마스크 조성물을 열처리하여 하드마스크 층을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 층 위에 실리콘 함유 박막층을 형성하는 단계, 상기 실리콘 함유 박막층 위에 포토레지스트 층을 형성하는 단계, 상기 포토레지스트 층을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 실리콘 함유 박막층 및 상기 하드마스크 층을 선택적으로 제거하고 상기 재료 층의 일부를 노출하는 단계, 그리고 상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계를 포함한다.
- [0126] 상기 기판은 예컨대 실리콘웨이퍼, 유리 기판 또는 고분자 기판일 수 있다.
- [0127] 상기 재료 층은 최종적으로 패턴하고자 하는 재료이며, 예컨대 알루미늄, 구리 등과 같은 금속층, 실리콘과 같은 반도체 층 또는 산화규소, 질화규소 등과 같은 절연층일 수 있다. 상기 재료 층은 예컨대 화학기상증착 방법으로 형성될 수 있다.
- [0128] 상기 하드마스크 조성물은 용액 형태로 제조되어 스핀-온 코팅(spin-on coating) 방법으로 도포될 수 있다. 이 때 상기 하드마스크 조성물의 도포 두께는 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 약 100Å 내지 50,000Å 두께로 도포될 수 있다.
- [0129] 상기 하드마스크 조성물을 열처리하는 단계는 예컨대 약 100℃ 내지 500℃에서 약 10초 내지 10분 동안 수행할 수 있다. 상기 열처리 단계에서, 상기 모노머는 자기 가교 및/또는 상호 가교 반응을 일으킬 수 있다.
- [0130] 상기 하드마스크 층 상부에 또 다른 보조층을 더 형성할 수도 있다. 이 때 상기 보조층은 실리콘 함유 박막일 수 있으며, 상기 실리콘 함유 박막층은 예컨대 질화규소 또는 산화규소로 만들어질 수 있다.
- [0131] 또한 상기 실리콘 함유 박막층 보조층 상부에 바닥 반사방지 층(bottom anti-reflective coating, BARC)을 더 형성할 수도 있다.
- [0132] 상기 포토레지스트 층을 노광하는 단계는 예컨대 ArF, KrF 또는 EUV 등을 사용하여 수행할 수 있다. 또한 노광 후 약 100℃ 내지 500℃에서 열처리 공정을 수행할 수 있다.
- [0133] 상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계는 식각 가스를 사용한 건식 식각으로 수행할 수 있으며, 식각 가스는 예컨대 CHF_3 , CF_4 , Cl_2 , BCl_3 및 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다.
- [0134] 상기 식각된 재료 층은 복수의 패턴으로 형성될 수 있으며, 상기 복수의 패턴은 금속 패턴, 반도체 패턴, 절연 패턴 등 다양할 수 있으며, 예컨대 반도체 집적 회로 디바이스 내의 다양한 패턴으로 적용될 수 있다.
- [0135] 이하 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

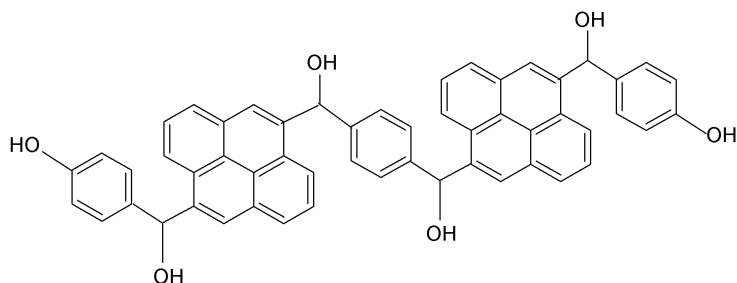
[0136] 모노머의 합성

[0137] 합성예 1

[0138] 1L의 3구 플라스크에 파이렌 21.24g (0.105mol), 메톡시 벤조일 클로라이드 17.06g (0.1mol)을 370g의 디클로로메탄과 함께 넣고 교반 자석(stirring bar)을 이용하여 교반하며, 트리클로로알루미늄 14.67g (0.11mol)을 실온에서 조금씩 투입하며 반응시켰다. 이어서 상기 반응물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 상기 반응물에 테레프탈로일 클로라이드 10.15g(0.05mol) 넣고 교반하며 트리클로로알루미늄 29.33g (0.22mol)을 조금씩 투입하며 반응시켰다. 이 때 발열을 제어하기 위해 얼음 배스에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후 파우더로 얻어진 반응물을 물을 사용하여 여과하고 건조시켰다.

[0139] 상기 건조된 파우더 40g과 수산화칼륨 7g (0.125mol), 도데칸 싸이올 20g (0.1mol)을 1L 플라스크에 넣은 후 디 메틸포름아미드를 270g 첨가하고 이후 100℃ 에서 12시간 교반하였다. 반응 종료 확인 후 50℃로 냉각 시킨 후 수소화 붕소 나트륨 37.83g (1mol)을 조금씩 첨가하여 18시간 교반하였다. 반응 종료 후 7% 염화수소 용액으로 약 pH 6로 중화시킨 후 에틸 아세테이트로 추출하여 하기 화학식 1-1a로 표현되는 모노머를 얻었다.

[0140] [화학식 1-1a]

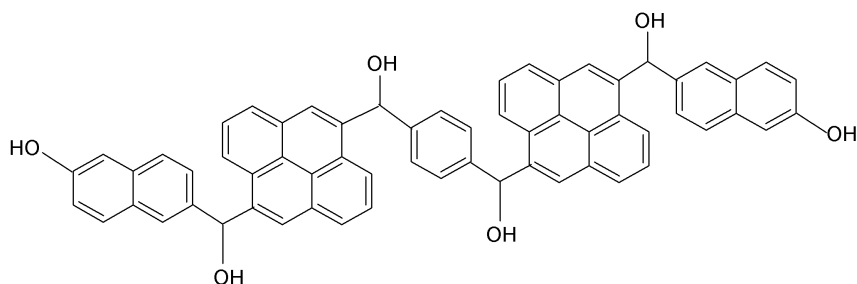


[0141]

[0142] **합성예 2**

[0143] 메톡시 벤조일 클로라이드 대신 메톡시 나프토일 클로라이드 22.07g을 반응기에 가한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하였으며, 하기 화학식 1-2a 로 표현되는 모노머를 얻었다.

[0144] [화학식 1-2a]

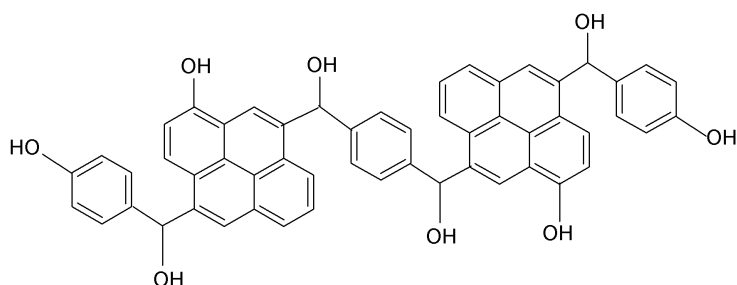


[0145]

[0146] **합성예 3**

[0147] 파이렌 대신 메톡시 파이렌 22.71g을 반응기에 가한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하였으며, 하기 화학식 1-1b 로 표현되는 모노머를 얻었다.

[0148] [화학식 1-1b]

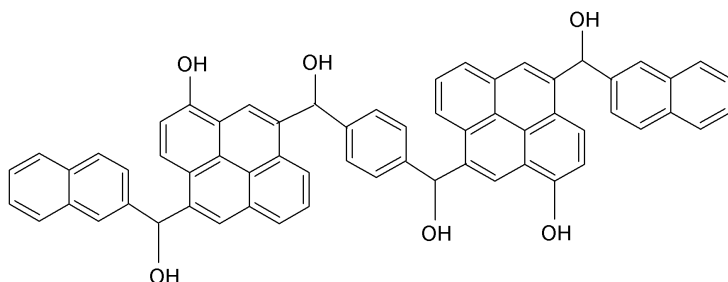


[0149]

[0150] **합성예 4**

[0151] 파이렌 대신 메톡시 파이렌 22.71g을 반응기에 가한 것과 메톡시 벤조일 클로라이드 대신 나프토일 클로라이드 19.06g을 반응기에 가한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하였으며, 하기 화학식 1-2b 로 표현되는 모노머를 얻었다.

[0152] [화학식 1-2b]



[0153]

[0154]

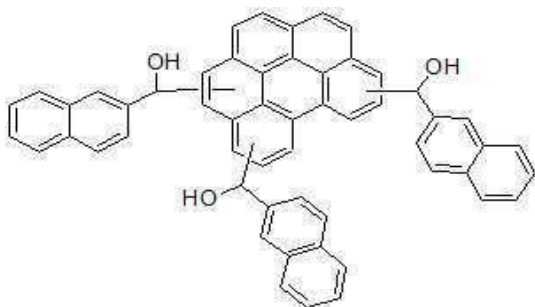
비교합성예 1

[0155]

2L의 3구 플라스크에 벤조페릴렌 27.6g (0.1mol), 나프토일 클로라이드 61g (0.32mol)을 500g의 클로로포름/디클로로메탄 혼합액과 함께 넣고 교반 자석을 이용하여 교반하며, 트리클로로 알루미늄 85.7g (0.35mol)을 조금씩 투입하며 반응시켰다. 반응 종료 후 물을 사용하여 트리클로로 알루미늄을 제거하여 파우더 형태의 반응물을 얻었다. 이어서 상기 반응물을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 녹이고, 리튬 알루미늄 하이드라이드 18.98g(0.5mol)을 조금씩 첨가하며 반응시켰다. 반응 종료 후 물/메탄올 혼합물을 사용하여 반응 부수물을 제거하여, 하기 화학식 5로 표현되는 모노머를 얻었다.

[0156]

[화학식 5]



[0157]

[0158]

비교합성예 2

[0159]

온도계, 콘텐서 및 기계교반기를 구비한 500ml 3구 플라스크를 준비하고 90℃ 내지 100℃의 오일 항온조에 침지하였다. 항온을 유지하면서 교반 자석을 사용하여 교반하였다. 이어서 상기 3구 플라스크에 1-나프톨 28.83g(0.2mol), 하이드록시 파이렌 30.56g(0.14mol) 및 파라포름알데히드 12.0g(0.34mol)을 투입하고 p-톨루엔 술폰산모노하이드레이트 0.38g(2mmol)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 162g에 녹인 후, 이 용액을 상기 3구 플라스크에 투입하여 5 내지 12시간 동안 교반하여 반응을 수행하였다.

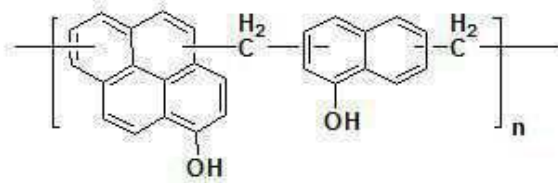
[0160]

1시간 간격으로 상기 중합 반응물로부터 시료를 채취하여, 그 시료의 중량평균분자량을 측정하여, 중량평균분자량이 1,800 내지 2,000일 때 반응을 완료하였다.

[0161]

중합 반응이 완료된 후, 반응물을 상온으로 냉각한 후 상기 반응물을 증류수 40g 및 메탄올 400g에 투입하여 강하게 교반한 후, 정지시켰다. 상등액을 제거하고 침전물을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 80g에 녹인 후, 메탄올 320g를 이용하여 강하게 교반한 후, 정지시켰다(1차). 이때 얻어지는 상등액을 다시 제거하고 침전물을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 80g에 녹였다(2차). 상기 1차 및 2차 공정을 1회 정제 공정이라 하고, 이 정제 공정을 총 3회 실시하였다. 정제가 끝난 중합체를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 80g에 녹인 후, 감압 하에서 용액에 남아있는 메탄올 및 증류수를 제거하여 하기 화학식 6으로 표현되는 중합체를 얻었다.

[0162] [화학식 6]



[0163]
[0164] 상기 중합체의 중량평균분자량은 1,870이었고, 분산도는 1.19였다.

[0165] **하드마스크 조성물의 제조**

[0166] **실시예 1**

[0167] 합성예 1에서 얻은 모노머를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)와 사이클로헥사논(cyclohexanone)(7:3 (v/v))의 혼합 용매에 녹인 후 여과하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[0168] **실시예 2**

[0169] 합성예 1에서 얻은 모노머 대신 합성예 2에서 얻은 모노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[0170] **실시예 3**

[0171] 합성예 1에서 얻은 모노머 대신 합성예 3에서 얻은 모노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[0172] **실시예 4**

[0173] *합성예 1에서 얻은 모노머 대신 합성예 4에서 얻은 모노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[0174] **비교예 1**

[0175] 합성예 1에서 얻은 모노머 대신 비교합성예 1에서 얻은 모노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[0176] **비교예 2**

[0177] 합성예 1에서 얻은 모노머 대신 비교합성예 2에서 얻은 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 하드마스크 조성물을 제조하였다.

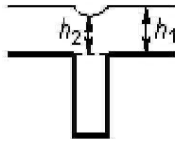
[0178] **평가 1: 겹-필 및 평탄화 특성**

[0179] 폭 1 μm , 깊이 1.5 μm 의 홀이 있는 패턴 웨이퍼와 폭 100nm, 깊이 1000nm의 홀이 있는 패턴 웨이퍼에 하드마스크 조성물을 스핀-온 코팅 방법으로 도포하여 베이킹 공정을 거친 후, V-SEM 장비를 이용하여 겹-필 특성과 평탄화 특성을 관찰하였다.

[0180] 겹-필 특성은 패턴 단면을 전자주사현미경(SEM)으로 관찰하여 보이드(void) 발생 유무로 판별하였고, 평탄화 특

성은 하기 계산식 1로 수치화하였다. 평탄화 특성은 h1 및 h2의 차이가 크기 않을수록 우수한 것이므로 그 수치가 작을수록 평탄화 특성이 우수한 것이다.

[계산식]



$$\text{Planarization} = \left(1 - \frac{h_2}{h_1}\right) \times 100$$

그 결과는 표 1과 같다.

표 1

	갭-필 특성 (Void 유무)		평탄화 특성 (1500 rpm)
	aspect ratio (1 : 1.5)	aspect ratio (1 : 10)	
실시예 1	void 없음	void 없음	20.23
실시예 2	void 없음	void 없음	25.34
실시예 3	void 없음	void 없음	22.17
실시예 4	void 없음	void 없음	19.89
비교예 1	void 없음	void 없음	28.31
비교예 2	void 없음	void 발생	39.55

표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 4에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우와 비교하여 평탄화 정도가 우수함을 알 수 있다.

또한, 실시예 1 내지 4에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우 패턴의 깊이가 상대적으로 깊은 조건(aspect ratio= 1: 10)에서도 보이드가 관찰되지 않아 갭-필 특성이 우수함을 알 수 있다. 이에 반해, 비교예 2에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우 깊이가 상대적으로 낮은 조건(aspect ratio=1: 1.5)에서는 보이드가 발생하지 않았지만 깊이가 상대적으로 깊은 조건(aspect ratio= 1: 10)에서는 보이드가 발생함을 알 수 있다.

평가 2: 광학 특성

절화규소가 형성되어 있는 실리콘웨이퍼 위에 실시예 1 내지 4와 비교예 1, 2에 따른 하드마스크 조성물을 스핀-온 코팅 방법으로 도포한 후 400℃에서 120초간 베이킹 하여 약 800Å 두께의 하드마스크 층을 형성하였다.

상기 하드마스크 층의 굴절률(refractive index, n) 및 흡광 계수(extinction coefficient, k)를 측정하였다. 굴절률 및 흡광 계수는 193nm 내지 633nm 파장의 광을 조사하면서 Ellipsometer(J.A.Woollam 사 제조)를 사용하여 측정하였다.

그 결과는 표 2와 같다.

표 2

	광학 특성(193nm)		광학 특성(633nm)	
	굴절률(n)	흡광계수(k)	굴절률(n)	흡광계수(k)
실시예 1	1.453	0.593	1.868	0.046
실시예 2	1.430	0.539	1.857	0.055
실시예 3	1.448	0.560	1.862	0.058
실시예 4	1.408	0.532	1.888	0.075
비교예 1	1.295	0.525	1.946	0.108
비교예 2	1.410	0.523	1.955	0.217

표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 4에 따른 하드마스크 조성물로 형성된 하드마스크 층은 하드마스크 층으로 사용하기에 적합한 굴절률(n) 및 흡광계수(k)를 가짐을 알 수 있으며, 193nm와 같은 낮은 파장의 광원을 이용한

패턴 공정에서도 하드마스크층으로 적용 가능함을 알 수 있다.

[0193] 또한, 실시예 1 내지 4에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우는 633nm에서의 흡광계수(k)가 0.1 이하의 낮은 값을 가지므로 10,000Å~ 50,000Å 정도의 두꺼운 하드마스크 용으로도 적용 가능함을 알 수 있다. 이에 반해, 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우는 633nm에서의 흡광계수(k)가 0.1을 초과하는 높은 값을 가지므로 금속 패턴과 같이 두꺼운 하드마스크를 필요로 하는 공정에 적용되기 어려운 것을 알 수 있다.

[0194] **평가 3: 아웃 가스 평가**

[0195] 질화규소가 형성되어 있는 실리콘웨이퍼 위에 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물을 스핀-온 코팅 방법으로 도포한 후 약 800Å 두께로 180℃에서 60초 간 프리 베이크 후 400℃에서 120초 간 베이킹 시에 생성되는 아웃 가스를 QCM(Quartz Crystal Microbalance)를 이용하여 측정하였다.

[0196] 아웃 가스 평가 결과는 표 3과 같다.

표 3

	sublimate (ng)
실시예 1	43
실시예 2	52
실시예 3	38
실시예 4	60
비교예 1	175
비교예 2	77

[0198] 표 3을 참고하면, 실시예 1 내지 4에 따른 하드마스크 조성물은 고온(400℃)에서 베이킹 되는 동안 60ng 이하의 아웃가스가 관찰되어 안정적으로 고온 공정을 수행 가능함을 알 수 있다. 이에 반해, 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물은 상대적으로 아웃가스의 발생량이 많아 고온 공정에 적합하지 않음을 알 수 있다.

[0199] **평가 4: 최대고형분에서의 필름두께 평가**

[0200] 상온에서 용매 PGMEA(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate)에 대한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 대한 최대 용해도를 확인 하였으며, 최대 고형분에서 형성 가능한 필름 두께 측정을 위해 질화규소가 형성되어 있는 실리콘웨이퍼 위에 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에 따른 하드마스크 조성물을 도포하고 240℃에서 1분 베이킹 후 형성된 필름의 두께를 측정하였다.

[0201] 그 결과는 표 4와 같다.

표 4

	최대 고형분(wt%, in PGMEA)	필름 두께(μm)
실시예 1	30	1.8
실시예 2	27	1.9
실시예 3	37	2.6
실시예 4	30	2.1
비교예 1	17	0.75

[0203] 표 4를 참고하면, 실시예 1 내지 4에 따른 하드마스크 조성물은 용해도가 높음으로써 최대고형분 함량이 증가하여 두꺼운 필름을 형성할 수 있음을 알 수 있다. 이에 반해, 비교예 1 따른 하드마스크 조성물은 상대적으로 낮은 용해도로 인하여 최대고형분 함량이 낮아 형성되는 필름의 두께가 얇음을 알 수 있다.

[0204] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는

것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.