



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0161325
(43) 공개일자 2023년11월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0755 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0186178
(22) 출원일자 2022년12월27일
심사청구일자 2022년12월27일
(30) 우선권주장
1020220060058 2022년05월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호 (송도동, 송도금호어울림아파트)
구예진
인천광역시 연수구 먼우금로83번길 12, 116동 104호 (동춘동, 건영아파트)
안형주
경기도 부천시 소삼로 47 (소사본동, 부천소사역푸르지오) 102동 703호
(74) 대리인
특허법인 고려

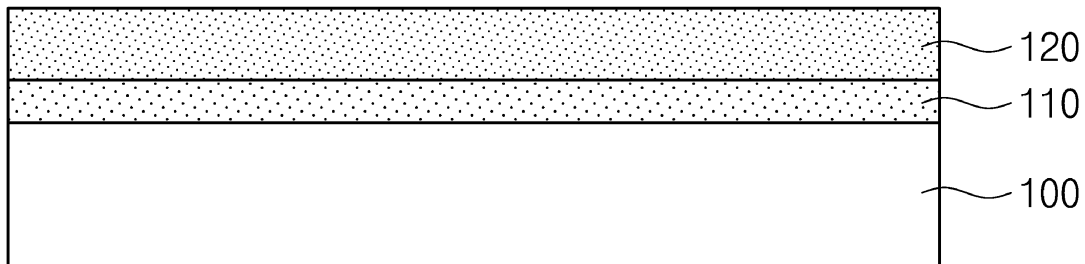
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 포토리소그래피용 레지스트 화합물 및 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법

(57) 요약

레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는, 레지스트 화합물 및 언더레이어 화합물이 제공된다. 상기 언더레이어 화합물은 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함한다. 상기 레지스트 화합물은 짝음이온을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함한다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류

G03F 7/0758 (2013.01)

G03F 7/094 (2013.01)

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

H01L 21/0274 (2013.01)

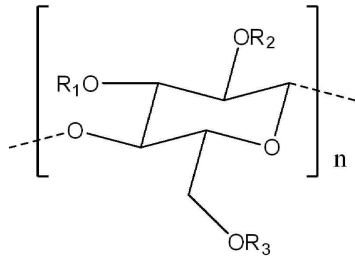
명세서

청구범위

청구항 1

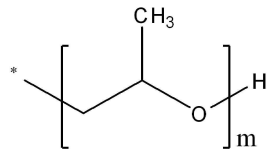
화학식1의 구조를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식1]

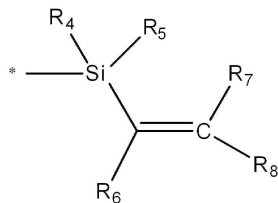


상기 화학식1에서, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이거나 화학식2, 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 작용기이고, n은 2 내지 10,000의 정수이다.

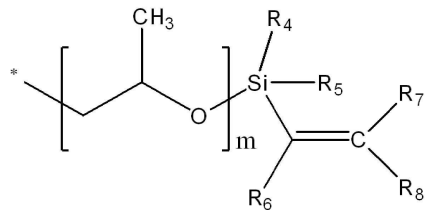
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



상기 화학식2 및 상기 화학식4에서, m은 1 내지 20의 정수이고,

상기 화학식3 및 상기 화학식4에서, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 화학식2 내지 상기 화학식4에서, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 언더레이어 화합물은 친수성을 갖는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식1에서, R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나는 상기 화학식3 또는 상기 화학식4로 표시되는 작용기인 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 화학식1에서, R_1 , R_2 및 R_3 중 다른 하나는 수소 또는 중수소이거나 상기 화학식2로 표시되는 작용기인 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 언더레이어 화합물은 상기 화학식1로 표시되는 물질들이 테트라메톡시메틸글리콜우릴(Tetramethoxymethyl glycoluril, TMMGU)을 경화제로 이용하여 가교된 구조를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

청구항 6

짝음이온을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함하되,

상기 알킬화 금속산화물 나노클러스터는 금속산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 금속 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하고,

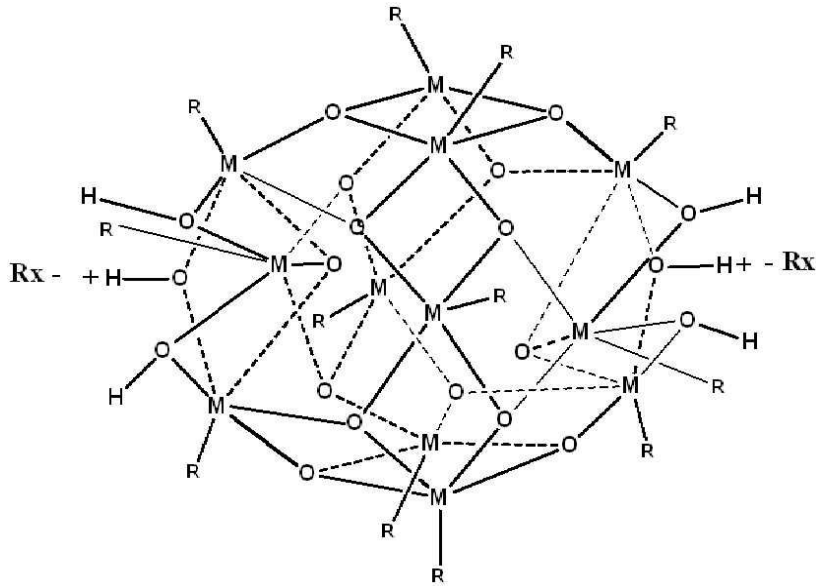
상기 짝음이온은 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온인 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 화학식12의 구조를 포함하는 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

[화학식12]



화학식12에서, 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 적어도 하나이고,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

Rx는 상기 짝음이온으로, 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온인 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 화학식12에서, 상기 M은 주석(Sn)이고, 상기 R은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 인 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 Rx는 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_b\text{CFCF}_3\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{-O-CFCF}_3\text{COO}^-$ 또는 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{-O-CFCF}_3\text{CF}_2\text{-O-CFCF}_3\text{COO}^-$ 의 구조를 가지고,

a는 1 내지 18의 정수이고, b는 1 내지 16의 정수인 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 소수성을 갖는 포토리소그래피용 레지스트 화합물.

청구항 11

하부막;

상기 하부막 상의 언더레이어; 및

상기 언더레이어 상의 포토레지스트막을 포함하되,

상기 언더레이어는 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함하고,

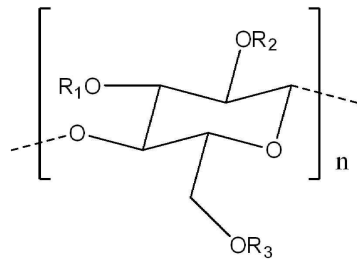
상기 포토레지스트막은 짝음이온을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함하고, 상기 알킬화 금속산화물 나노클러스터는 금속산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 금속 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하는 다층 구조.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

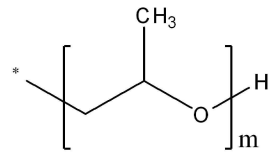
상기 언더레이어는 화학식1의 구조를 포함하는 언더레이어 화합물을 포함하고,

[화학식1]

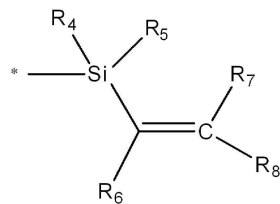


상기 화학식1에서, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이거나 화학식2, 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 작용기이고, n은 2 내지 10,000의 정수이고,

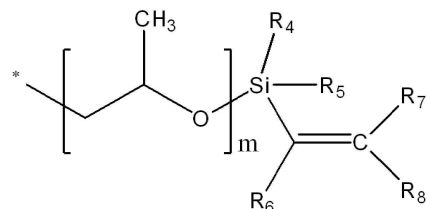
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



상기 화학식2 및 상기 화학식4에서, m은 1 내지 20의 정수이고,

상기 화학식3 및 상기 화학식4에서, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 화학식2 내지 상기 화학식4에서, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 화학식1에서, R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 하나는 상기 화학식3 또는 상기 화학식4로 표시되는 작용기인 다충 구조.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 화학식1에서, R_1 , R_2 및 R_3 중 다른 하나는 수소 또는 중수소이거나 상기 화학식2로 표시되는 작용기인 다충 구조.

청구항 15

청구항 12에 있어서,

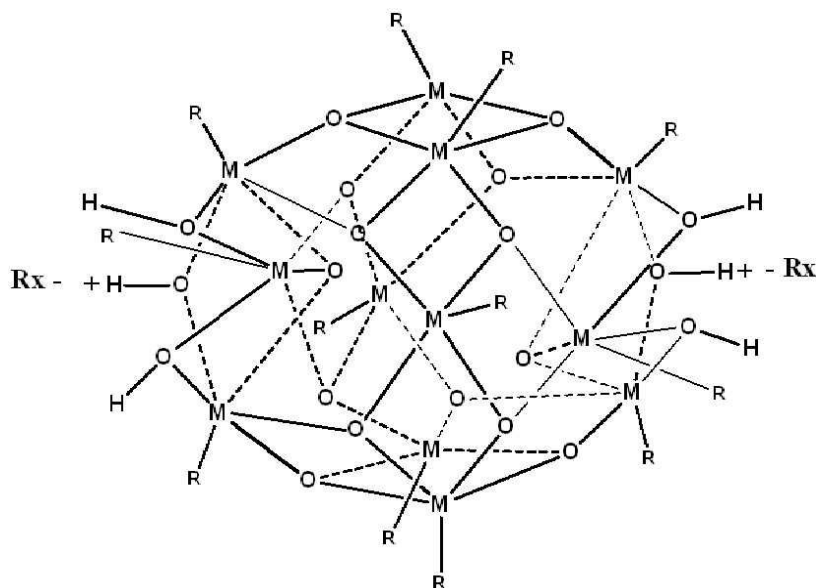
상기 언더레이어 화합물은 상기 화학식1로 표시되는 물질들이 테트라메톡시메틸글리콜우릴(Tetramethoxymethyl glycoluril, TMMGU)을 경화제로 이용하여 가교된 구조를 포함하는 다충 구조.

청구항 16

청구항 11에 있어서,

상기 포토레지스트막은 화학식12의 구조를 포함하는 레지스트 화합물을 포함하고,

[화학식12]



화학식12에서, 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 적어도 하나이고,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

Rx는 상기 짝음이온으로, 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온인 다충 구조.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 탄소 라디칼을 더 포함하고,

상기 레지스트 화합물의 상기 탄소 라디칼은 상기 언더레이어의 상기 비닐 실릴기와 화학적으로 결합하는 다중 구조.

청구항 18

하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것; 및

상기 언더레이어 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함하되,

상기 포토레지스트막을 형성하는 것은, 상기 언더레이어 상에 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 레지스트 화합물을 도포하는 것을 포함하고,

상기 언더레이어는 친수성을 갖는 언더레이어 화합물을 포함하고,

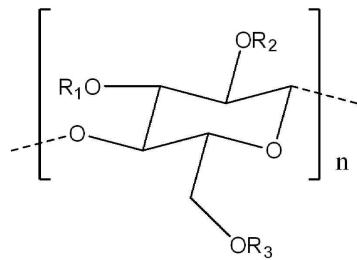
상기 언더레이어 화합물은 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

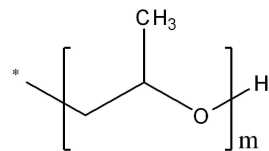
상기 언더레이어 화합물은 화학식1의 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식1]

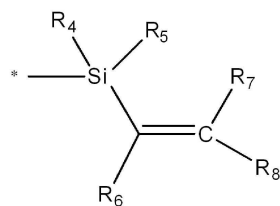


상기 화학식1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이거나 화학식2, 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 작용기이고, n 은 2 내지 10,000의 정수이다.

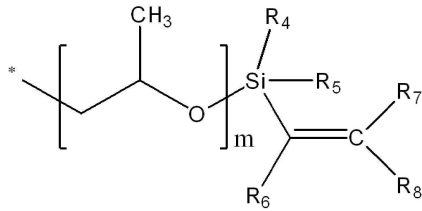
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



상기 화학식2 및 상기 화학식4에서, m은 1 내지 20의 정수이고,

상기 화학식3 및 상기 화학식4에서, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 화학식2 내지 상기 화학식4에서, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 언더레이어 화합물은 상기 화학식1로 표시되는 물질들이 테트라메톡시메틸글리콜우릴(Tetramethoxymethyl glycoluril, TMMGU)을 경화제로 이용하여 가교된 구조를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 21

청구항 18에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 짝음이온을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함하고,

상기 알킬화 금속산화물 나노클러스터는 금속산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 금속 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함하고,

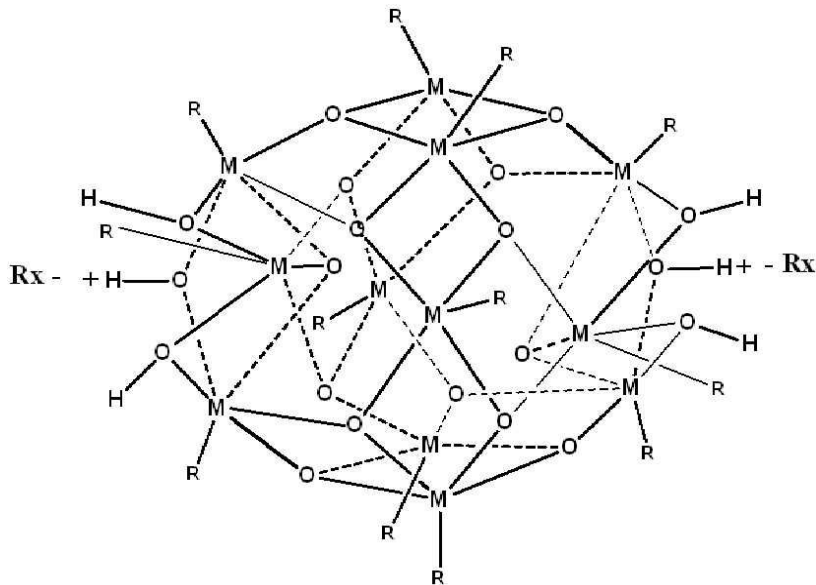
상기 짝음이온은 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 2 내지 20의 불소화 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 22

청구항 18에 있어서,

상기 레지스트 화합물은 화학식12의 구조를 포함하고,

[화학식12]



화학식12에서, 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 적어도 하나이고,

R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

Rx는 짝음이온으로, 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온인 반도체 소자의 제조방법.

청구항 23

청구항 18에 있어서,

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 더 포함하되,

상기 노광 공정은 전자선 또는 극자외선을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 24

청구항 23에 있어서,

상기 포토레지스트막은 상기 노광 공정에 의해 노광된 제1 부분, 및 상기 노광 공정에 의해 노광되지 않은 제2 부분을 포함하고,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 전자선 또는 상기 극자외선의 조사에 의해 생성된 탄소 라디칼을 포함하고,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분에서, 상기 레지스트 화합물의 상기 탄소 라디칼은 상기 언더레이어 화합물의 상기 비닐 실릴기와 화학적으로 결합하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 25

청구항 24에 있어서,

현상 공정을 수행하여 상기 포토레지스트막의 상기 제2 부분을 선택적으로 제거하는 것을 더 포함하되,

상기 현상 공정은, 소수성 또는 방향족 현상액을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 레지스트 화합물 및 언더레이어 조성물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토리소그래피는 노광 공정 및 현상 공정을 포함할 수 있다. 노광 공정을 수행하는 것은 특정 파장의 빛을 레지스트막에 조사하여 레지스트막의 화학적 구조 변화를 유발하는 것을 포함할 수 있다. 현상 공정을 수행하는 것은 레지스트막의 노광된 부분과 비노광된 부분의 용해도 차이를 이용하여, 노광된 부분 또는 비노광된 부분을 선택적으로 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[0003] 최근 반도체 소자가 고집적화 및 소형화됨에 따라, 반도체 소자 내 패턴들의 선폴이 미세화되고 있다. 미세 패턴들의 형성을 위해, 포토리소그래피에 의해 형성되는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시키면서 레지스트 패턴의 붕괴를 억제하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

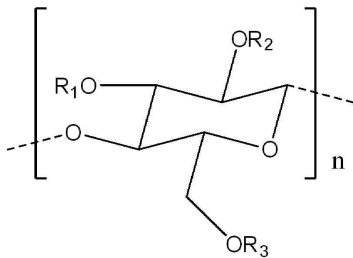
[0004] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는, 레지스트 화합물 및 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 언더레이어 화합물은 화학식1의 구조를 포함할 수 있다.

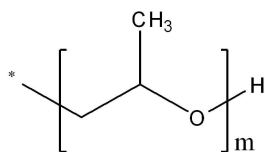
[0007] [화학식1]



[0008]

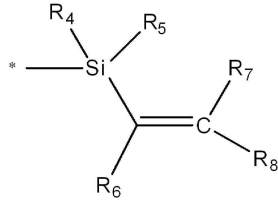
[0009] 상기 화학식1에서, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이거나 화학식2, 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 작용기이고, n은 2 내지 10,000의 정수이고,

[0010] [화학식2]



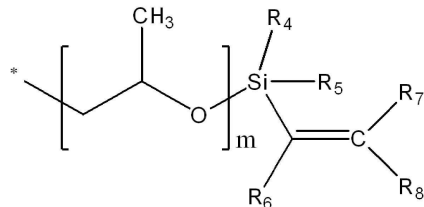
[0011]

[0012] [화학식3]



[0013]

[0014] [화학식4]



[0015]

[0016] 상기 화학식2 및 상기 화학식4에서, m은 1 내지 20의 정수이고,

[0017] 상기 화학식3 및 상기 화학식4에서, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[0018] 상기 화학식2 내지 상기 화학식4에서, *는 상기 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

[0019] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 레지스트 화합물은 짝음이온을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다. 상기 알킬화 금속산화물 나노클러스터는 금속산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 금속 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함할 수 있다. 상기 짝음이온은 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온, 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 다층 구조는 하부막, 상기 하부막 상의 언더레이어, 및 상기 언더레이어 상의 포토레지스트막을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막은 짝음이온을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다. 상기 알킬화 금속산화물 나노클러스터는 금속산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 금속 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것; 및 상기 언더레이어 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막을 형성하는 것은, 상기 언더레이어 상에 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 레지스트 화합물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 친수성을 갖는 언더레이어 화합물을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 개념에 따르면, 언더레이어 화합물은 친수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있다. 레지스트 화합물은 소수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 가질 수 있다. 이에 따라, 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 수행되는 포토레지스트막의 형성 및 소수성 또는 방향족 현상액을 이용하여 수행되는 현상 공정 동안, 언더레이어의 손상이 방지될 수 있다.

[0023] 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 비닐 실릴기를 포함할 수 있고, 상기 언더레이어 화합물의 비닐 실릴기는 상기 레지스트 화합물 내에 생성된 라디칼(일 예로, 탄소 라디칼)과 화학적으로 결합할 수 있다. 이에 따라, 포토레지스트 패턴과 상기 언더레이어 사이의 부착력이 증가될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다. 더하여, 상기 포토레지스트 패턴과 상기 언더레이어 사이의 부착력이 증가됨에 따라, 상기 포토레지스

트 패턴의 형성을 위한 노광 공정시 요구되는 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도가 개선될 수 있다.

[0024] 따라서, 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는, 레지스트 화합물 및 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 합성예1에 따라 생성된 언더레이어 화합물의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 합성예2에 따라 생성된 언더레이어 박막의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 3 및 도 4는 실험예1 및 실험예2에 따른 언더레이어 화합물의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프들이다.

도 5 내지 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

도 9는 실험예3에 따라 형성된 언더레이어 및 포토레지스트 박막의 표면 거칠기를 측정한 결과를 나타내는 원자현미경 이미지들이다.

도 10은 실험예4에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 변화 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 11은 실험예5에 따라 형성된 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.

도 12는 실험예6에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 변화 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 설명한다. 그러나 본 발명은, 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자는 본 발명의 개념이 어떤 적합한 환경에서 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0027] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 ‘포함한다(comprises)’ 및/또는 ‘포함하는(comprising)’은 언급된 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0028] 본 명세서에서, 알킬기는 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 1가의 포화 탄화수소기를 포함한다.

[0029] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다

[0030] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면 상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.

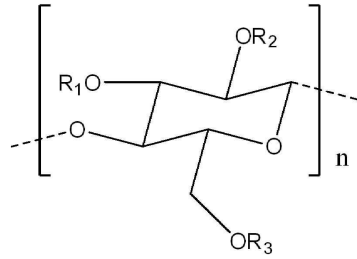
[0032] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물이 설명된다.

[0033] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 일 예로, 극자외선 또는 전자선(e-beam) 리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 극자외선은 10nm 내지 124nm의 파장, 상세하게, 13.0nm 내지 13.9nm의 파장, 보다 상세하게 13.4nm 내지 13.6nm의 파장을 갖는 자외선을 의미할 수 있다.

[0034] 상기 언더레이어 화합물은 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 화학식1의 구조를

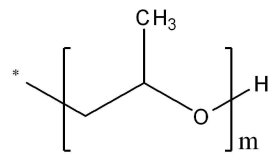
포함할 수 있다.

[화학식1]

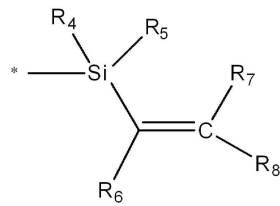


화학식1에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소 또는 중수소이거나 화학식2, 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 작용기이다. 화학식1에서 n 은 2 내지 10,000의 정수이다.

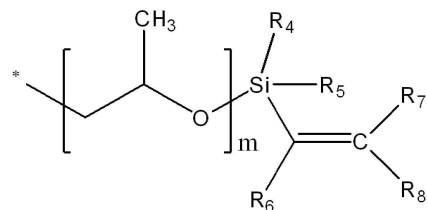
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



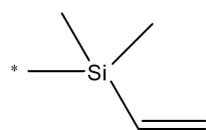
화학식2 및 화학식4에서, m 은 1 내지 20의 정수이다.

화학식3 및 화학식4에서, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이다.

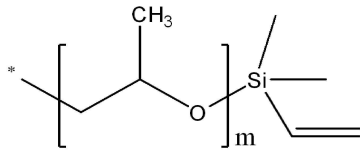
화학식2 내지 화학식4에서, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이다.

화학식3 및 화학식4의 각각은 비닐 실릴기 및 그 유도체를 포함할 수 있다. 일 예로, 화학식3은 화학식3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있고, 화학식4는 화학식4-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[화학식3-1]



[0050] [화학식4-1]



[0051]

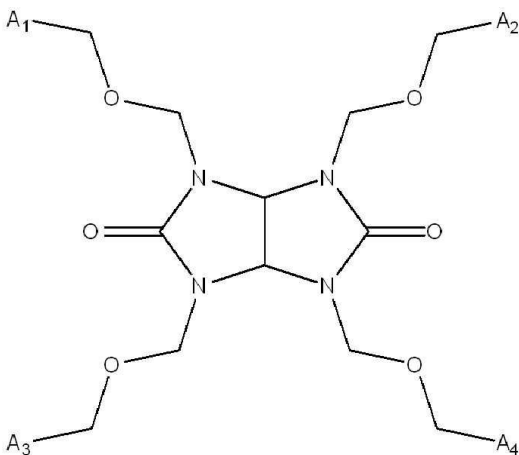
[0052] 화학식3-1 및 화학식4-1에서, *는 화학식1의 산소에 결합되는 부분이고, m은 1 내지 20의 정수이다.

[0053] 화학식1에서, R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 화학식3 또는 화학식4로 표시되는 작용기일 수 있다. 이에 따라, 상기 언더레이어 화합물은 비닐 실릴기(vinyl silyl group) 및 그 유도체를 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 화합물의 비닐 실릴기는 후술될 레지스트 화합물로부터 생성된 라디칼과 화학결합을 형성할 수 있다.

[0054] 화학식1에서, R₁, R₂ 및 R₃ 중 다른 하나는 수소 또는 중수소이거나 화학식2로 표시되는 작용기일 수 있다. 이에 따라, 상기 언더레이어 화합물은 하이드록시기(hydroxyl group, -OH)를 포함할 수 있고, 친수성을 가질 수 있다.

[0055] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 물질들이 테트라메톡시메틸글리콜우릴(Tetramethoxymethyl glycoluril, TMMGU)을 경화제로 이용하여 가교된 구조를 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 화합물은 화학식5의 구조를 포함할 수 있다. 화학식5는 화학식1로 표시되는 물질들이 테트라메톡시메틸글리콜우릴(Tetramethoxymethyl glycoluril, TMMGU)을 경화제로 이용하여 가교된 구조일 수 있다. 화학식5는 화학식1의 하이드록시기(-OH)가 TMMGU의 -CH₃ 그룹과 반응함으로써 형성된 구조일 수 있다.

[0056] [화학식5]

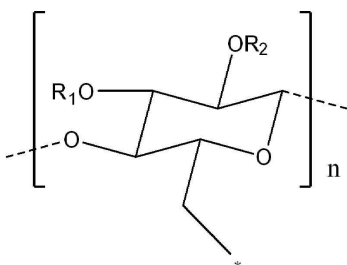


[0057]

[0058] 화학식5에서, A₁, A₂, A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로, 적어도 하나의 하이드록시기(hydroxyl group, -OH) 및 적어도 하나의 비닐 실릴기(vinyl silyl group)를 갖는 셀룰로오스 구조를 포함할 수 있다.

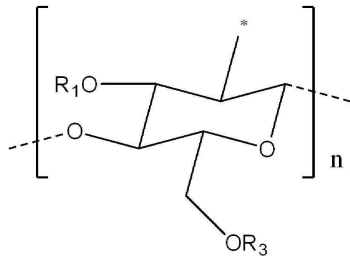
[0059] 화학식5에서, A₁, A₂, A₃ 및 A₄는 각각 독립적으로 화학식6, 화학식7, 화학식8, 화학식9, 화학식10 또는 화학식11로 표시될 수 있다.

[0060] [화학식6]



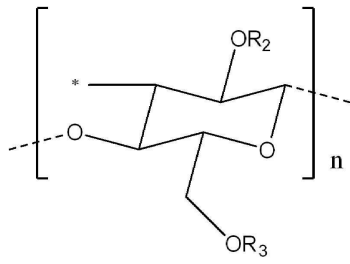
[0061]

[0062] [화학식7]



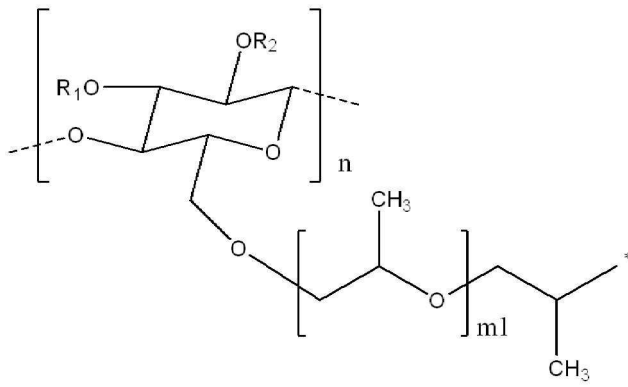
[0063]

[0064] [화학식8]



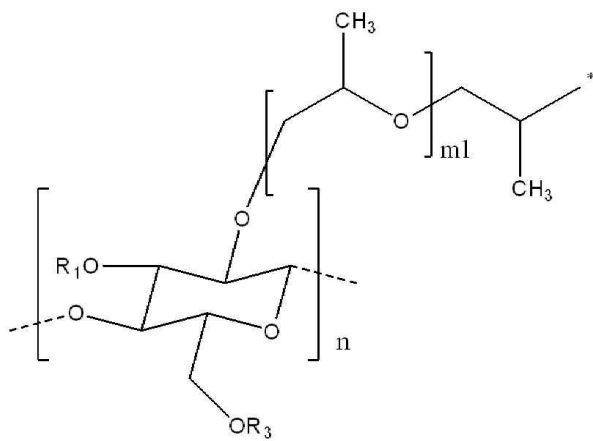
[0065]

[0066] [화학식9]



[0067]

[0068] [화학식10]



[0069]

tetrakis(methoxymethyl)glycoluril (20mg), pyridinium p-toluenesulfonate (6mg)를 propylene glycol mono-methyl ether (PGME) 1cm³에 용해시켜 용액을 제조하였다. 상기 용액을 표면처리되지 않은 실리콘 기판(bare Si substrate) 상에 1500rpm에서 60초간 스핀 코팅하여 언더레이어 박막(두께 약700nm)를 형성하였다. 상기 언더레이어 박막을 130℃에서 3분 동안 가열하여 화학식5의 언더레이어 화합물을 포함하는 가교된 언더레이어 박막(두께 약600nm)을 형성하였다. 상기 언더레이어 박막 및 상기 가교된 언더레이어 박막을 적외선 분광기(Bruker VERTEX 80V)를 이용해 감쇠전반사(ATR) 방식으로 측정하였다.

[0083] 도 2는 합성예2에 따라 생성된 언더레이어 박막의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 도 2를 참조하면, 가열 공정 전의 상기 언더레이어 박막 및 가열 공정 후의 상기 가교된 언더레이어 박막 모두에서 비닐 실릴기의 특정 피크가 존재함을 확인할 수 있다.

[0084] **[실험예1] 화학식1의 언더레이어 화합물의 용해도 평가**

[0085] 합성예1에 따라 생성된 화학식1의 언더레이어 화합물(DVS-HPC)을 propylene glycol mono-methyl ether(PGME)에 용해시킨 용액(1.3wt/vol%)을 표면처리되지 않은 실리콘 기판(bare Si substrate) 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고 80℃에서 1분 동안 가열하였다. 이에 따라, 언더레이어 박막 (두께 약65 nm)을 형성하였다. 상기 언더레이어 박막이 형성된 기판을 PGME, propylene glycol mono-methyl ether acetate (PGMEA), 2-heptanone, toluene, benzotrifluoride, methyl iso-butyl ketone(MIBK), methanol 및 물에 각각 1 분간 담근 후 건조시켰다. 이 후 Kla-Tencor사의 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 기판 상에 남아 있는 언더레이어 박막의 두께를 측정하였다.

[0086] **[실험예2] 화학식5의 언더레이어 화합물의 용해도 평가**

[0087] 합성예1에 따라 생성된 화학식1의 언더레이어 화합물(DVS-HPC, 20mg), 1,3,4,6-tetrakis(methoxymethyl)glycoluril (8mg), pyridinium p-toluenesulfonate (2.4mg)를 propylene glycol mono-methyl ether (PGME) 1cm³에 용해시켜 용액을 제조하였다. 상기 용액을 표면처리되지 않은 실리콘 기판(bare Si substrate) 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅하고 130℃에서 3분 동안 가열하였다. 이에 따라, 화학식5의 언더레이어 화합물을 포함하는 가교된 언더레이어 박막(두께 약150nm)을 형성하였다. 상기 가교된 언더레이어 박막이 형성된 상기 기판을 PGME, propylene glycol mono-methyl ether acetate (PGMEA), 2-heptanone, toluene, benzotrifluoride, methyl iso-butyl ketone(MIBK), cyclohexanone, methanol, IPA 및 물에 각각 1 분간 담근 후 건조시켰다. 이 후 Kla-Tencor사의 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 기판 상에 남아 있는 가교된 언더레이어 박막의 두께를 측정하였다.

[0088] 도 3 및 도 4는 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0089] 도 3을 참조하면, 실험예1에 따라 기판 상에 형성된 언더레이어 박막(화학식1의 언더레이어 화합물)은 극성 유기용제(일 예로, PGME, PGMEA, 2-heptanone, MIBK, methanol 및 물)에 용해될 수 있으나, 소수성 또는 방향족 용제(일 예로, toluene, benzotrifluoride)에는 용해되지 않음을 확인할 수 있다. 화학식1의 상기 언더레이어 화합물은 친수성을 가질 수 있고, 이에 따라, 화학식1의 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제에 대해 불용성을 가질 수 있다.

[0090] 도 4를 참조하면, 실험예2에 따라 기판 상에 형성된 언더레이어 박막(화학식5의 언더레이어 화합물)은 소수성 또는 방향족 용제(일 예로, toluene, benzotrifluoride)뿐만 아니라, 극성 유기용제(일 예로, 2-heptanone, MIBK, PGMEA, PGME, Methanol, Cyclohexanone, IPA 및 물)에도 용해되지 않음을 확인할 수 있다. 즉, 화학식5의 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제 및 극성 유기용제에 대해 불용성을 가질 수 있다.

[0092] **본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물이 설명된다.**

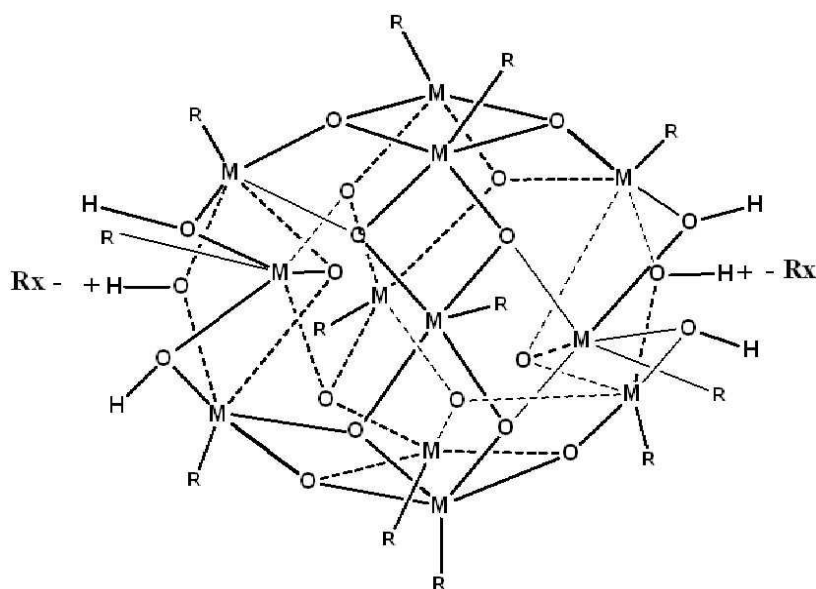
[0093] 본 발명의 실시예들에 따른 레지스트 화합물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 일 예로, 극자외선 또는 전자선(e-beam) 리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 극자외선은 10nm 내지 124nm의 파장, 상세하게, 13.0nm 내지 13.9nm의 파장, 보다 상세하게 13.4nm 내지 13.6nm의 파장을 갖는 자외선을 의미할 수 있다.

[0094] 상기 레지스트 화합물은 짝음이온(counter anion)을 갖는 알킬화 금속산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다.

상기 알킬화 금속산화물 나노클러스터는 금속산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 금속 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함할 수 있다. 상기 코어 구조는 양이온을 포함할 수 있고, 상기 짝음이온과 이온결합할 수 있다. 상기 짝음이온은 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온(alkyl carboxylic acid anion), 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온(alkyl ether alkyl carboxylic acid anion), 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온(alkyl ether alkyl ether alkyl carboxylic acid anion), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl carboxylic acid anion), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl ether fluoroalkyl carboxylic acid anion) 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl ether fluoroalkyl ether fluoroalkyl carboxylic acid anion)일 수 있다.

[0095] 상기 레지스트 화합물은 화학식12의 구조를 포함할 수 있다.

[0096] [화학식12]



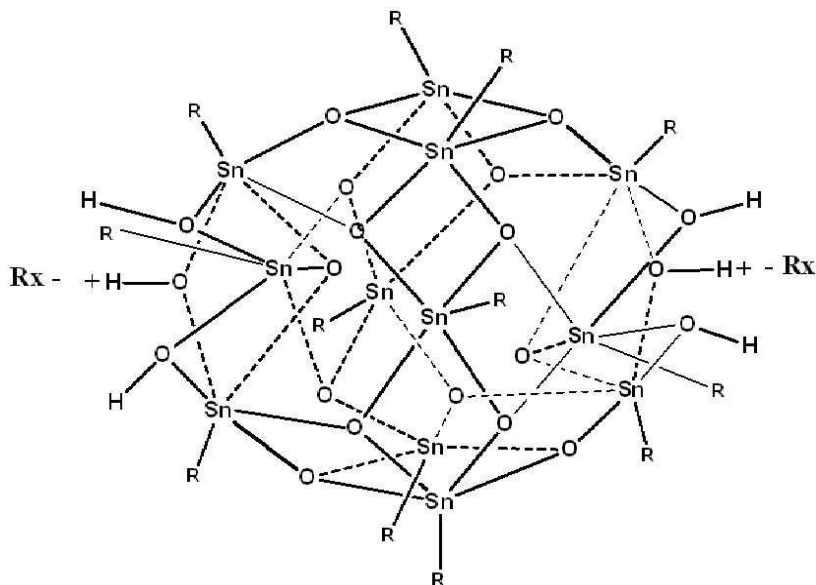
[0097]

[0098] 화학식12에서, 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 적어도 하나이고, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다. Rx는 상기 짝음이온으로, 탄소수 2 내지 20의 알킬 카르복시산 음이온(alkyl carboxylic acid anion), 탄소수 3 내지 20의 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온(alkyl ether alkyl carboxylic acid anion), 탄소수 4 내지 20의 알킬 에테르 알킬 에테르 알킬 카르복시산 음이온(alkyl ether alkyl ether alkyl carboxylic acid anion), 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl carboxylic acid anion), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl ether fluoroalkyl carboxylic acid anion) 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl ether fluoroalkyl ether fluoroalkyl carboxylic acid anion)이다. 본 명세서에서, 불소화알킬(fluoroalkyl)은 적어도 하나의 수소가 불소로 치환된 알킬기이다.

[0099] 상기 레지스트 화합물은 상기 짝음이온(counter anion)을 갖는 알킬화 주석산화물 나노클러스터를 포함할 수 있다. 상기 알킬화 주석산화물 나노클러스터는 주석산화물을 포함하는 코어 구조, 및 상기 코어 구조의 주석 원소에 결합된 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 포함할 수 있다. 상기 코어 구조는 양이온을 포함할 수 있고, 상기 짝음이온과 이온결합할 수 있다.

[0100] 상기 레지스트 화합물은 일 예로, 화학식12-1의 구조를 포함할 수 있다.

[0101] [화학식12-1]

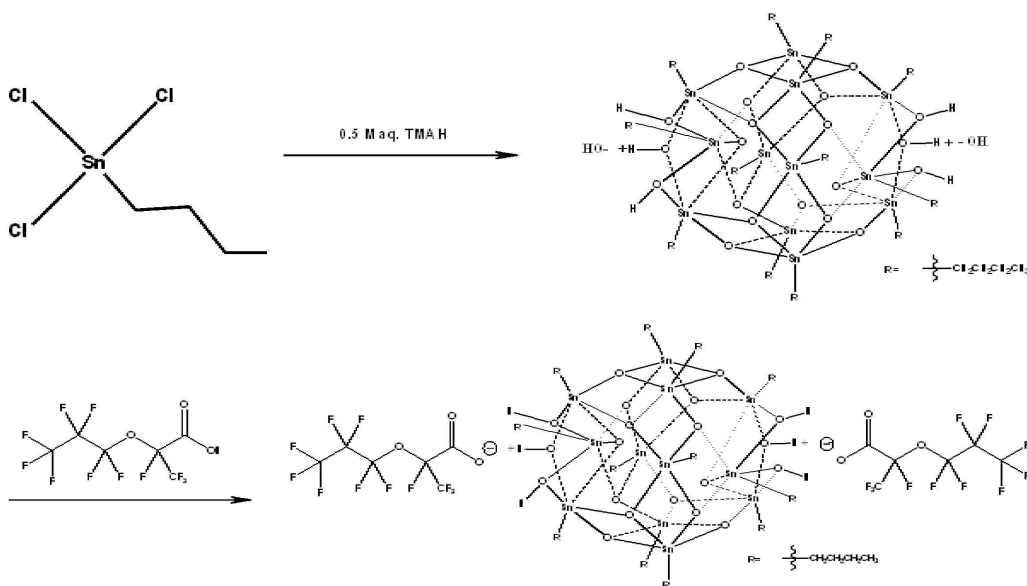


[0102]

[0103] 화학식12-1에서, R은 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 이고, Rx는 상기 짝음이온으로, 탄소수 2 내지 20의 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl carboxylic acid anion), 탄소수 3 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl ether fluoroalkyl carboxylic acid anion) 또는 탄소수 4 내지 20의 불소화알킬 에테르 불소화알킬 카르복시산 음이온(fluoroalkyl ether fluoroalkyl ether fluoroalkyl carboxylic acid anion)일 수 있다. Rx는 일 예로, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_b\text{CFCF}_3\text{COO}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{-O-CFCF}_3\text{COO}^-$ 또는 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{-O-CFCF}_3\text{CF}_2\text{-O-CFCF}_3\text{COO}^-$ 의 구조를 가질 수 있다(여기서, a는 1 내지 18의 정수이고, b는 1 내지 16의 정수이다). Rx는 일 예로, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{-O-CFCF}_3\text{COO}^-$ 의 구조를 가질 수 있다.

[0104] 화학식12-1의 상기 레지스트 화합물의 합성은 반응식2에 따라 진행될 수 있다.

[0105] [반응식2]



[0106]

[0107] [합성예3] 화학식12-1의 레지스트 화합물의 합성(반응식2)

[0108] 100cm³ 바이알 내에 tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (5.78g, 31.9mmol)을 탈이온수 (DI water, 64cm³)에 용해시킨 후 butyltin trichloride (3.0g, 10.6mmol)를 빠르게 투입하여 제1 반응용액을 형성하였다.

상기 제1 반응 용액을 상온에서 1시간 동안 격렬히 교반 후 얻어진 생성물을 DI water 로 여러 번 세척하며 여과하였다. 상기 생성물을 진공 건조하여 백색 고체상 알킬화 주석산화물 클러스터 (BTOC, 1.8 g)을 수득하였다. 이 후 합성한 BTOC (0.4g, 0.16mmol)을 THF (Tetrahydrofuran, 2cm³)에 용해시킨 후 perfluoro(2-methyl-3-oxahexanoic)acid (0.11g, 0.32mmol)을 첨가하여 제2 반응 용액을 형성하였다. 상기 제2 반응 용액을 50℃에서 30분간 교반 후 농축시켰다. 상기 농축된 물질을 benzotrifluoride (1.6cm³)에 용해시킨 후 HFE-7500 (3M 사로부터 입수)에 투입하여 침전을 형성한 후 여과, 회수하였다. 상기 회수된 물질을 진공 건조 후 백색 고체상 최종 생성물인 화학식12-1의 레지스트 화합물(H-BTOC)을 수득하였다. (0.3 g 수득)

[0109] 상기 레지스트 화합물은 소수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대해 용해성을 가질 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 광 조사에 의해 발생하는 2차전자 및 상기 2차전자에 의해 생성되는 라디칼을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 레지스트 화합물의 상기 짝음이온(Rx)이 불소화알킬 카르복시산 음이온인 경우, 불소화알킬 사슬의 C-F 결합은 노광 공정시 광(일 예로, 극자외선)의 조사에 의해 발생된 2차전자에 의해 끊어질 수 있고, 이에 따라, 상기 레지스트 화합물 내에 탄소 라디칼이 생성될 수 있다. 상기 레지스트 화합물 내 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)은 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기와 화학적으로 결합할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기의 탄소 원자들의 사이의 이중결합이 끊어지면서, 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기가 상기 레지스트 화합물 내 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)과 결합할 수 있다.

[0111] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물 및 레지스트 화합물을 이용한 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.

[0112] 도 5 내지 도 8은 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

[0113] 도 5를 참조하면, 하부막(100) 상에 언더레이어(110)가 형성될 수 있고, 상기 언더레이어(110) 상에 포토레지스트막(120)이 형성될 수 있다. 상기 하부막(100)은 식각 대상막 일 수 있고, 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 하부막(100)은 단일막으로 형성되거나, 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다.

[0114] 상기 언더레이어(110)는 친수성을 갖는 상기 언더레이어 화합물을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 화학식1 또는 화학식5의 구조를 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)를 형성하는 것은, 상기 하부막(100) 상에 상기 언더레이어 화합물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 화합물을 도포하는 것은 스핀 코팅 방법으로 수행될 수 있다.

[0115] 상기 포토레지스트막(120)은 소수성을 갖는 상기 레지스트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 화학식12의 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 언더레이어(110) 상에 상기 레지스트 화합물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 레지스트 화합물을 도포하는 것은, 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 상기 레지스트 화합물을 상기 언더레이어(110) 상에 스핀 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 도포된 레지스트 화합물 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0116] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 포토레지스트막(120)은 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 상기 레지스트 화합물을 상기 언더레이어(110) 상에 도포함으로써 형성될 수 있다. 화학식1의 상기 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있고, 화학식5의 상기 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제뿐만 아니라, 극성 유기용제에도 용해성을 갖지 않을 수 있다. 따라서, 소수성 또는 방향족 용제를 이용한 상기 포토레지스트막(120)의 형성 동안, 상기 언더레이어(110)의 손상이 방지될 수 있다.

[0117] 도 6을 참조하면, 노광 공정이 상기 포토레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은, 상기 포토레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 포토레지스트막(120) 상으로 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 상기 포토 마스크(130)의 개구부(132)를 통해 상기 제1 부분(122)으로 조사될 수 있고, 상기 포토 마스크(130)에 의해 차단되어 상기 제2 부분(124)으로 조사되지 않을 수 있다.

[0118] 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 라디칼을 더 포함할 수 있다. 일 예로, 화학식12의

상기 레지스트 화합물의 상기 짝음이온(Rx)이 불소화알킬 카르복시산 음이온인 경우, 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 2차전자에 의해 불소화알킬 사슬의 C-F 결합이 끊어질 수 있고, 탄소 라디칼이 생성될 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 포함할 수 있고, 화학식12로 표시되는 물질들이 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 서로 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 화학식12로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)에서, 상기 레지스트 화합물의 화학구조는 변하지 않을 수 있다. 그 결과, 상기 노광 공정 후, 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이가 발생될 수 있다.

[0119] 상기 광(140)의 조사에 의해 상기 레지스트 화합물 내에 생성된 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)은 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기와 화학적으로 결합할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기의 탄소 원자들 사이의 이중결합이 끊어지면서, 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기가 상기 레지스트 화합물 내 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)과 결합할 수 있다. 그 결과, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있고, 이에 따라, 상기 노광된 상기 포토레지스트막(120)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가될 수 있다. 이 경우, 상기 노광된 상기 포토레지스트막(120)을 상기 언더레이어(110) 상에 고정시키기 위한, 추가적인 열처리 공정(일 예로, 베이킹 공정)은 생략될 수 있다.

[0120] 도 7을 참조하면, 상기 노광 공정 후, 상기 포토 마스크(130)는 제거될 수 있다. 상기 노광된 포토레지스트막(120) 상에 현상 공정이 수행될 수 있다. 상기 현상 공정을 수행하는 것은, 소수성 또는 방향족 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 포토레지스트 패턴으로 지칭될 수 있다. 상기 현상 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)이 선택적으로 제거될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다.

[0121] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 현상 공정은 소수성 또는 방향족 현상액을 이용하여 수행될 수 있다. 화학식1의 상기 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있고, 화학식5의 상기 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제뿐만 아니라, 극성 유기용제에도 용해성을 갖지 않을 수 있다. 따라서, 소수성 또는 방향족 현상액을 이용한 상기 현상 공정 동안, 상기 언더레이어(110)의 손상이 방지될 수 있다.

[0122] 도 8을 참조하면, 상기 포토레지스트 패턴(122)을 식각 마스크로 이용하여 상기 언더레이어(110) 및 상기 하부막(100)이 식각될 수 있다. 상기 언더레이어(110) 및 상기 하부막(100)을 식각하는 것은, 일 예로, 습식 또는 건식 식각 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)가 식각되어 언더레이어 패턴(110P)이 형성될 수 있고, 상기 하부막(100)의 상부가 식각되어 하부 패턴(100P)이 형성될 수 있다. 상기 하부 패턴(100P)이 형성된 후, 상기 포토레지스트 패턴(122) 및 상기 언더레이어 패턴(110P)은 제거될 수 있다. 상기 하부 패턴(100P)은 반도체 소자 내 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.

[0123] 본 발명의 개념에 따르면, 상기 언더레이어 화합물은 친수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 소수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 가질 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 상기 레지스트 화합물을 상기 언더레이어(110) 상에 도포함으로써 형성될 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 현상 공정은 소수성 또는 방향족 현상액을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 언더레이어 화합물이 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않음에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 형성 및 상기 현상 공정 동안, 상기 언더레이어(110)의 손상이 방지될 수 있다.

[0124] 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 비닐 실릴기를 포함할 수 있고, 상기 언더레이어 화합물의 비닐 실릴기는 상기 레지스트 화합물 내에 생성된 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)과 화학적으로 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122, 즉, 상기 포토레지스트 패턴)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다. 그 결과, 상기 포토레지스트 패턴(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 붕괴가 억제될 수 있다. 더하여, 상기 포토레지스트 패턴(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가됨에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 형성을 위한 상기 노광 공정시 요구되는 노광량이 감소될 수 있다. 따라서, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 해상도 및 감도가 개선될 수 있다.

- [0126] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물 및 레지스트 화합물을 이용하여 형성된 다층 구조가 설명된다.
- [0127] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 5를 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)는 친수성을 갖는 상기 언더레이어 화합물을 포함할 수 있고, 상기 언더레이어 화합물은 화학식1 또는 화학식5의 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 소수성을 갖는 상기 레지스트 화합물을 포함할 수 있고, 상기 레지스트 화합물은 화학식12의 구조를 포함할 수 있다.
- [0128] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 6을 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 상기 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 상기 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 라디칼을 포함할 수 있다. 일 예로, 화학식12의 상기 레지스트 화합물의 상기 짝음이온(Rx)이 불소화알킬 카르복시산 음이온인 경우, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 탄소 라디칼을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 화학식12로 표시되는 물질들이 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)을 통해 서로 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 레지스트 화합물은 화학식12로 표시되는 물질들이 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)은 상기 언더레이어 화합물 내 비닐 실릴기와 화학적으로 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다.
- [0129] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 7을 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트 패턴(122)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(122)은 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 동일할 수 있다.
- [0131] **[실험예3] 언더레이어 및 포토레지스트막의 형성**
- [0132] 합성예1에서 합성된 화학식1의 언더레이어 화합물(DVS-HPC)을 PGME(propylene glycol mono-methyl ether)에 용해시킨 용액 (0.5wt/vol%)을 표면처리되지 않은 실리콘 기판(bare Si substrate) 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행하고, 80° C에서 1분 동안 가열하여 언더레이어 박막(두께 약 25 nm)을 형성하였다. 이 후, 합성예3에서 합성된 화학식12-1의 레지스트 화합물(H-BTOC)을 benzotrifluoride에 용해시킨 H-BTOC 용액 (2wt/vol%)을 상기 언더레이어 박막 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행하고, 80° C에서 1 분간 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 75 nm)을 형성하였다. 상기 언더레이어 박막 및 상기 포토레지스트 박막이 적층된, 다층 박막의 두께는 약 100nm를 확인하였다.
- [0133] 도 9는 실험예3에 따라 형성된 언더레이어 및 포토레지스트 박막의 표면 거칠기를 측정된 결과를 나타내는 원자현미경 이미지들이다.
- [0134] 도 9를 참조하면, 실험예3에 따라 형성된 언더레이어 박막의 표면 거칠기를 원자현미경으로 측정한 결과, RMS roughness 값이 1.3nm로 균일한 박막이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이후, 실험예3에 따라 상기 언더레이어 박막 상에 형성된 포토레지스트 박막의 표면 거칠기를 원자현미경으로 측정한 결과, RMS roughness 값이 0.48nm로 균일한 박막이 형성되었음을 확인할 수 있다.
- [0135] **[실험예4] 전자선 조사량에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 변화 평가**
- [0136] 1) 언더레이어가 형성되지 않은 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성(비교예)
- [0137] 합성예3에서 합성된 화학식12-1의 레지스트 화합물(H-BTOC)을 benzotrifluoride에 용해시킨 H-BTOC 용액 (1.8wt/vol%)을 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 1500rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행하고, 80° C에서 1분간 가열하여 포토레지스트 박막(두께 약 80 nm)을 형성하였다. 상기 포토 레지스트 박막 상에 80keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하였다. benzotrifluoride를 이용하여 60초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 K1a-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용해 잔류하는 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하여 용해도 변화 특성을 평가하였다.

- [0138] 2) 언더레이어가 코팅된 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성(실험예)
- [0139] 실험예3에서 형성한 다층 박막 상에 80keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하였다. benzotrifluoride 을 이용하여 60초간 현상 공정을 진행하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용해 잔류하는 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하여 용해도 변화 특성을 평가하였다.
- [0140] 도 10은 실험예4에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 변화 평가 결과를 나타내는 그래프이다.
- [0141] 도 10을 참조하면, 표면처리되지 않은 실리콘 기판(Bare)의 경우(비교예), 상기 포토레지스트 박막 상에 $580 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 언더레이어 코팅된 기판의 경우(실험예), 상기 포토레지스트 박막 상에 $340 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, 상기 언더레이어로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0142] [실험예5] 전자선 조사에 따른 포토레지스트 패턴의 형성
- [0143] 1) 언더레이어가 형성되지 않은 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성(비교예)
- [0144] 합성예3에서 합성된 화학식12-1의 레지스트 화합물(H-BTOC)을 benzotrifluoride에 용해시킨 H-BTOC 용액(1.8wt/vol%)을 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 1500rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행하고, 80° C에서 1분간 가열하여 포토레지스트 박막(두께 약 80nm)를 형성하였다. 상기 포토 레지스트 박막 상에 80keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하였다. benzotrifluoride를 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 50nm 내지 100nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0145] 2) 언더레이어가 코팅된 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성(실험예)
- [0146] 실험예3에서 형성한 다층 박막 상에 80keV 가속전압 하에서 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 내지 $1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사하였다. benzotrifluoride 을 이용하여 30초간 현상 공정을 진행하여 50nm 내지 100nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0147] 도 11은 실험예5에 따라 형성된 포토레지스트 패턴의 주사전자현미경 이미지들이다.
- [0148] 도 11을 참조하면, 표면처리되지 않은 실리콘 기판(Bare)의 경우(비교예), $1350 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 70nm 선폭의 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성되었다. 언더레이어 코팅된 기판의 경우(실험예), $800 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선 조사시 70nm 선폭의 네거티브형 포토레지스트 패턴이 형성되었다. 즉, 상기 언더레이어로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0149] [실험예6] 극자외선 조사량에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 변화 평가
- [0150] 1) DVS로 코팅된 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성(비교예)
- [0151] Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 DVS(디비닐테트라메틸디실라잔, 1,3-divinyltetramethyldisilazane)를 용해시켜 만든 용액(20wt%)을 표면처리되지 않은 실리콘 기판(bare Si substrate) 상에 3000rpm에서 30초간 스핀 코팅한 뒤, 110°C에서 1분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 DVS를 코팅하였다. 이후, DVS 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 합성예3에서 합성된 화학식12-1의 레지스트 화합물(H-BTOC)을 benzotrifluoride 에 용해시킨 H-BTOC 용액(0.9wt/vol%)을 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행하고, 80° C에서 1분간 가열하여 포토레지스트 박막(두께 약 23 nm)를 형성하였다. 이후, 상기 포토레지스트 박막 상에 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 노광기를 이용하여 극자외선(EUV)을 조사하고(노광량 $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$), Benzotrifluoride 을 이용하여 20초간 현상 공정을 수행하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정함으로써, 상기 포토레지스트 박막의 용해도 변화 특성을 평가하였다.

[0152] 2) 언더레이어(DVS-HPC)로 코팅된 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성(실험예)

[0153] 합성예1에서 합성된 화학식1의 언더레이어 화합물(DVS-HPC)을 PGME(propylene glycol mono-methyl ether)에 용해시킨 용액 (0.5 wt/vol%)을 표면처리되지 않은 실리콘 기판(bare Si substrate) 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행한 후 80° C에서 1분 동안 가열하여 언더레이어 박막 (두께 약 23nm)을 형성하였다. 이 후, 합성예3에서 합성된 화학식12-1의 레지스트 화합물(H-BTOC)을 benzotrifluoride에 용해시킨 H-BTOC 용액 (0.9wt/vol%)을 상기 언더레이어 박막 상에 3000rpm에서 60초간 스핀 코팅을 진행하고, 80° C에서 1분간 가열하여 포토레지스트 박막 (두께 대략 23 nm)을 형성하였다. 이 후, 상기 포토레지스트 박막 상에 Lawrence Berkeley National Laboratory이 보유하고 있는 MET5 노광기를 이용하여 극자외선(EUV)을 조사하고(노광량 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 내지 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$), Benzotrifluoride 을 이용하여 20초간 현상 공정을 실시하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 이용하여 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정함으로써, 상기 포토레지스트 박막의 용해도 변화 특성을 평가하였다.

[0154] 도 12는 실험예6에 따른 포토레지스트 박막의 용해도 변화 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

[0155] 도 12를 참조하면, DVS로 코팅된 실리콘 기판의 경우(비교예), 상기 포토레지스트 박막 상에 $16.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 언더레이어(DVS-HPC) 코팅된 기판의 경우(실험예), 상기 포토레지스트 박막 상에 $8.9\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 극자외선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, 상기 언더레이어(DVS-HPC)로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0156] 본 발명의 개념에 따르면, 상기 언더레이어 화합물은 친수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있다. 상기 레지스트 화합물은 소수성을 가질 수 있고, 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 가질 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 소수성 또는 방향족 용제를 이용하여 상기 레지스트 화합물을 상기 언더레이어(110) 상에 도포함으로써 형성될 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 현상 공정은 소수성 또는 방향족 현상액을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 언더레이어 화합물이 소수성 또는 방향족 용제에 대한 용해성을 갖지 않음에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 형성 및 상기 현상 공정 동안, 상기 언더레이어(110)의 손상이 방지될 수 있다.

[0157] 또한, 상기 언더레이어 화합물이 화학식5의 구조를 포함하는 경우, 상기 언더레이어 화합물은 소수성 또는 방향족 용제뿐만 아니라, 극성 유기용제에도 용해성을 갖지 않을 수 있다. 이에 따라, 포토레지스트막(120)의 형성 및 상기 현상 공정 동안, 코팅 용제 또는 현상액의 선택의 자유도가 증가될 수 있다.

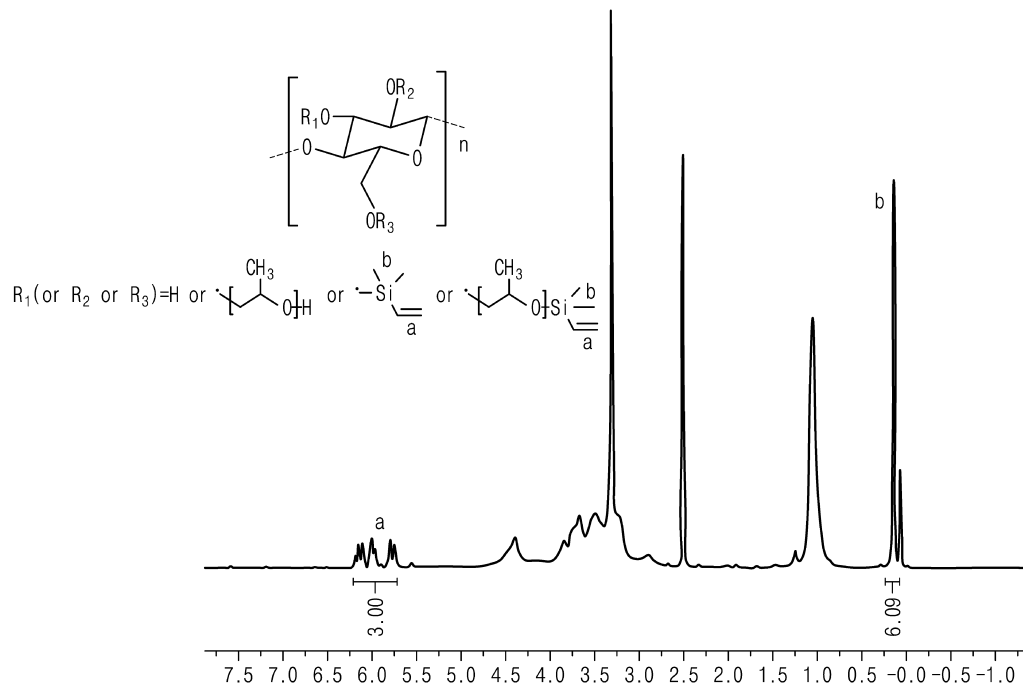
[0158] 더하여, 상기 언더레이어 화합물은 비닐 실릴기를 포함할 수 있고, 상기 언더레이어 화합물의 비닐 실릴기는 상기 레지스트 화합물 내에 생성된 상기 라디칼(일 예로, 상기 탄소 라디칼)과 화학적으로 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 붕괴가 억제될 수 있다. 더하여, 상기 포토레지스트 패턴(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가됨에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 형성을 위한 상기 노광 공정시 요구되는 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 해상도 및 감도가 개선될 수 있다.

[0159] 따라서, 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 포토레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는, 레지스트 화합물 및 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조 방법이 제공될 수 있다.

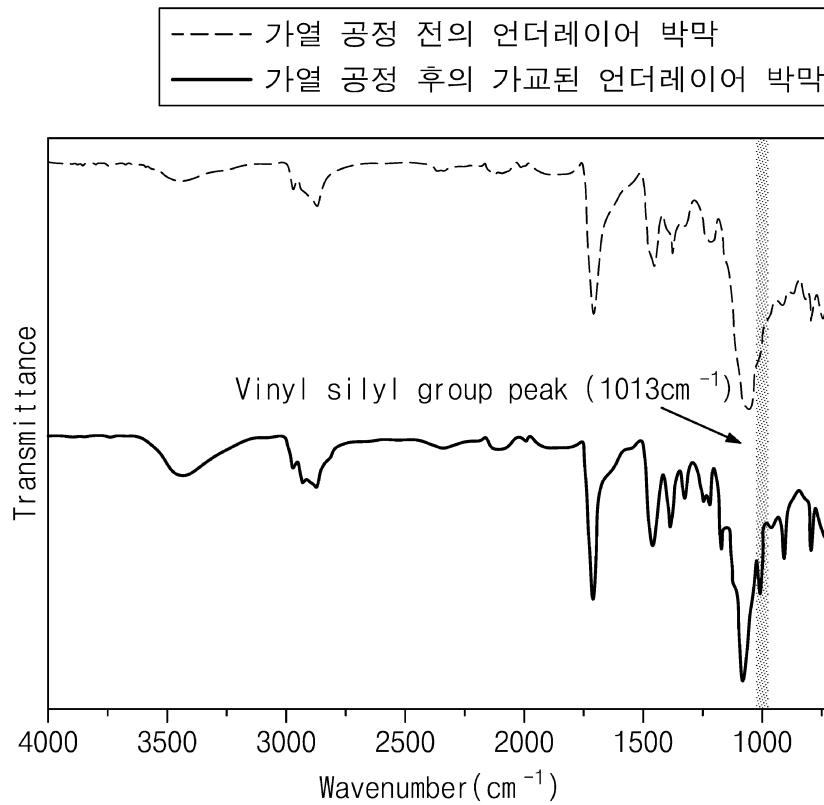
[0160] 본 발명의 실시예들에 대한 이상의 설명은 본 발명의 설명을 위한 예시를 제공한다. 따라서 본 발명은 이상의 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

도면

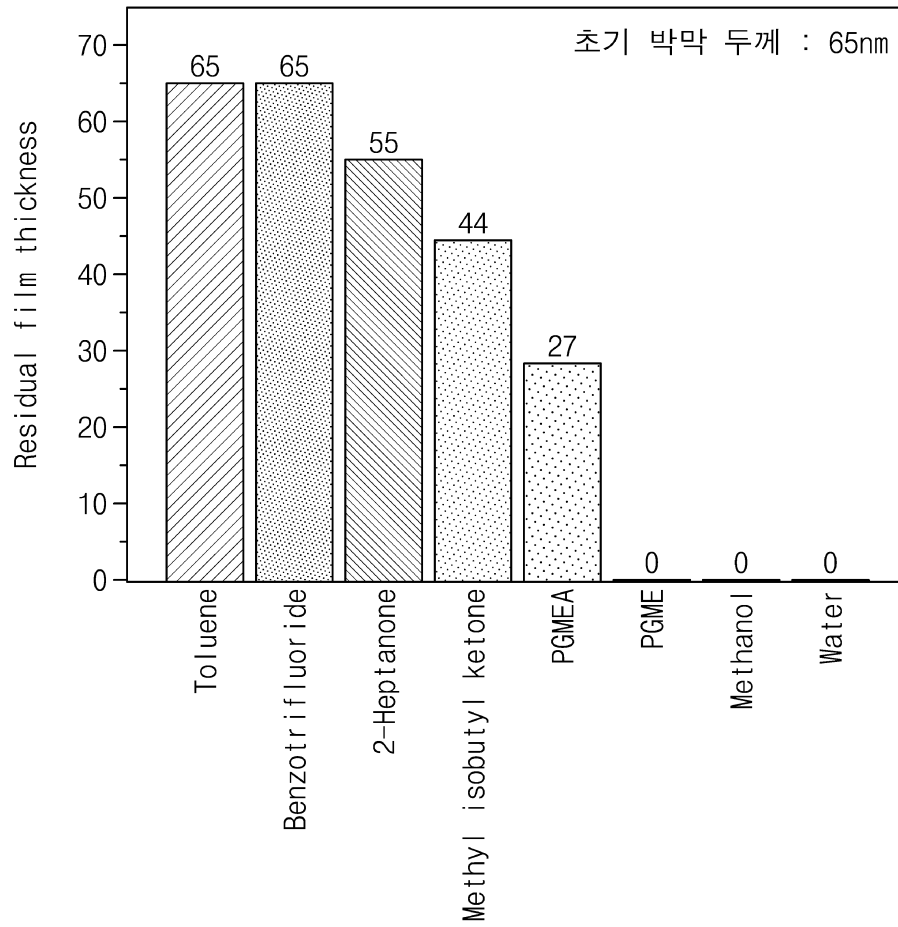
도면1



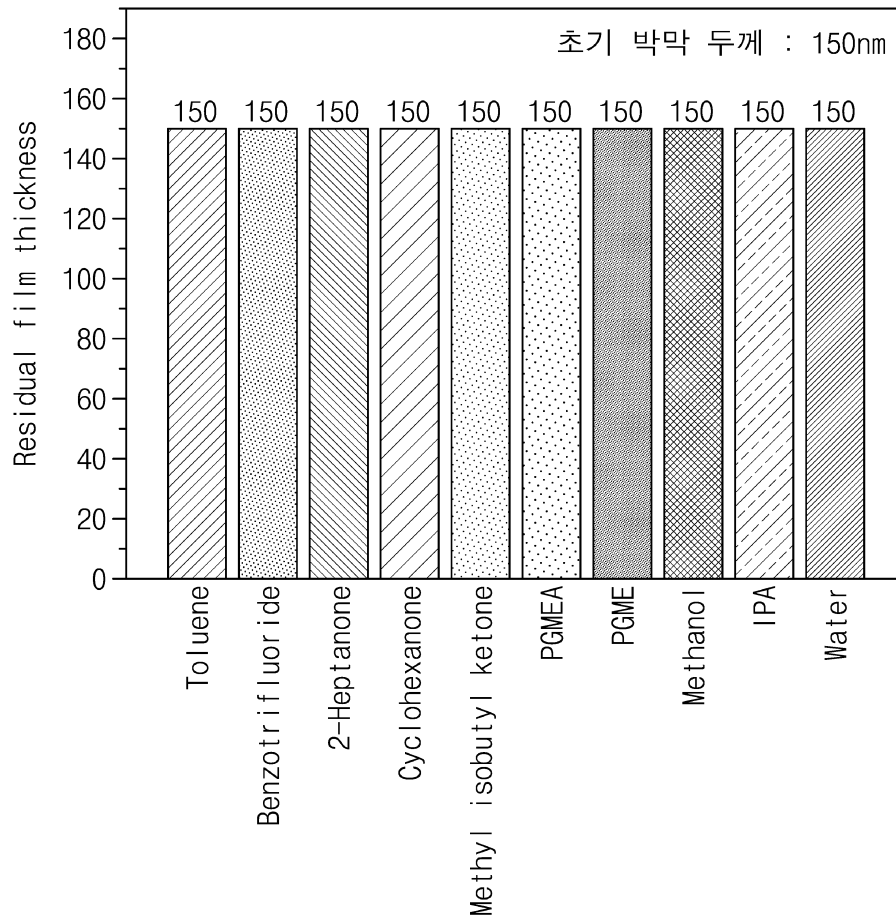
도면2



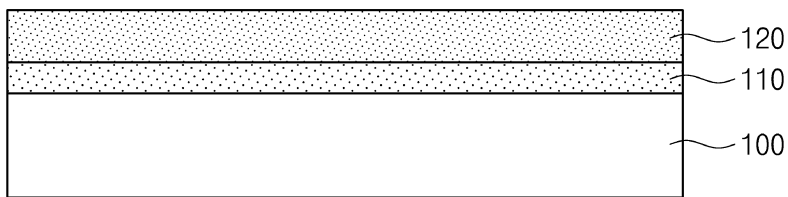
도면3



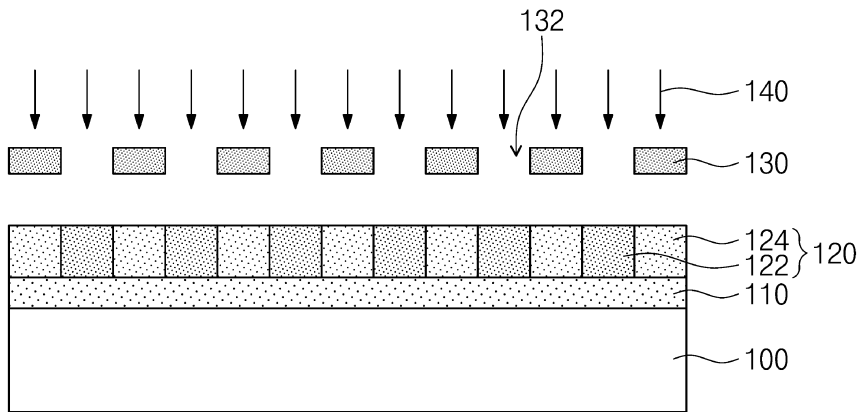
도면4



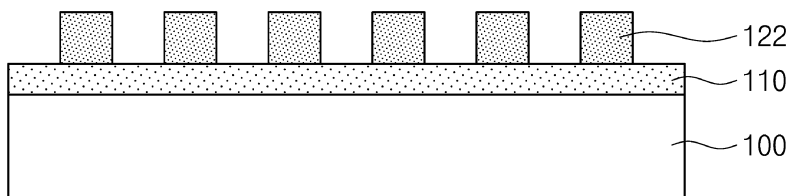
도면5



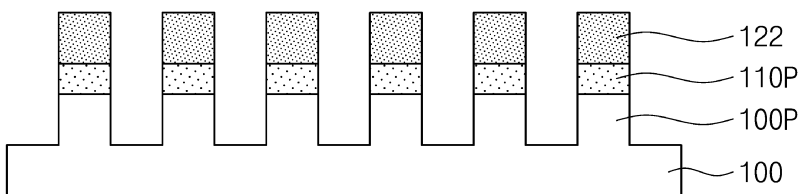
도면6



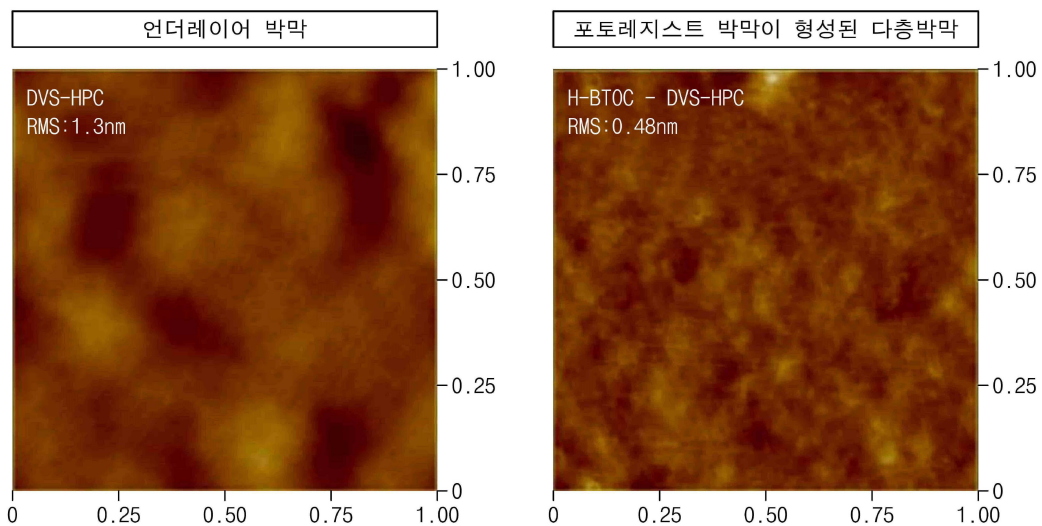
도면7



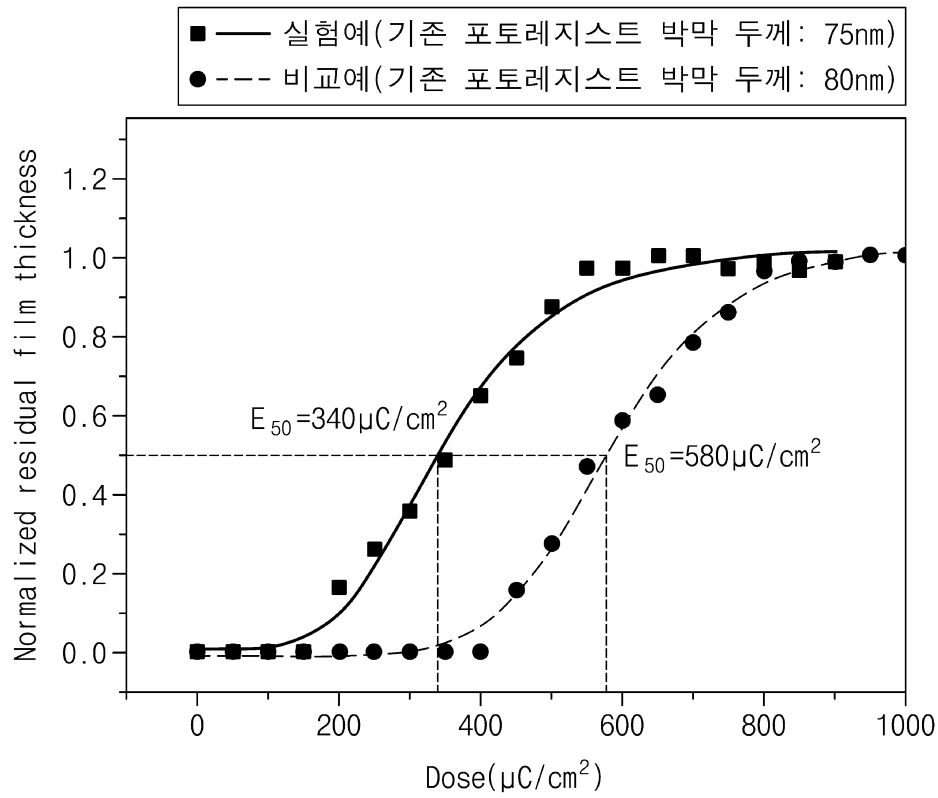
도면8



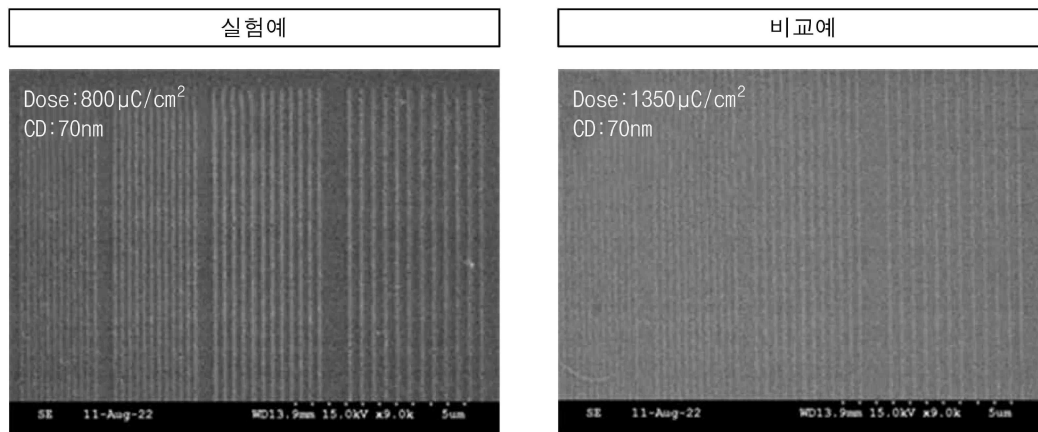
도면9



도면10



도면11



도면12

