

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 7월 27일 (27.07.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/126780 A1

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/11 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/011760
- (22) 국제출원일: 2016년 10월 19일 (19.10.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0007092 2016년 1월 20일 (20.01.2016) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 박유신 (PARK, Yushin); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 권효영 (KWON, Hyo Young); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 김태호 (KIM, Taeho); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 박유정 (PARK, Youjung); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 배신효 (BAE, Shinhyo); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 이충현 (LEE, Chungheon); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 이현수 (LEE, Hyunsoo); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 장혜진 (JANG, Hyejin); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로 85길 70, 13F, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

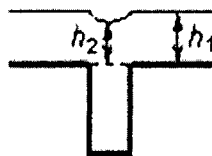
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ORGANIC FILM COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(54) 발명의 명칭: 유기막 조성물, 및 패턴형성방법

[Fig. 1]

[계산식 1] AA



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

AA ... Equation 1
BB ... Planarization

(57) Abstract: The present invention relates to an organic film composition containing a polymer comprising a structural unit represented by chemical formula 1, a monomer represented by chemical formula 2, and a solvent; and to a pattern forming method using the organic film composition. The definitions of chemical formulas 1 and 2 are as described in the specification.

(57) 요약서: 화학식 1로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체, 화학식 2로 표현되는 모노머, 그리고 용매를 포함하는 유기막 조성물, 그리고 상기 유기막 조성물을 사용하는 패턴형성방법에 관한 것이다. 상기 화학식 1 및 2의 정의는 명세서 내에 기재한 바와 같다.

WO 2017/126780 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

유기막 조성물, 및 패턴형성방법

【기술분야】

- 5 유기막 조성물, 그리고 상기 유기막 조성물을 사용하는 패턴형성방법에 관한 것이다.

【배경기술】

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

 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.

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

- 하드마스크 층은 선택적 식각 과정을 통하여 포토레지스트의 미세 패턴을 재료 층으로 전사해주는 중간막으로서 역할을 한다. 따라서 하드마스크 층은
20 다중 식각 과정 동안 견딜 수 있도록 내열성 및 내식각성의 특성이 필요하다.

- 한편, 근래 하드마스크 층은 화학기상증착 방법 대신 스핀-온 코팅(spin-on coating) 방법으로 형성하는 것이 제안되었다. 스핀-온 코팅 방법은 공정이 용이할 뿐만 아니라 갭-필(gap-fill) 특성 및 평탄화 특성을 개선할 수 있다. 미세 패턴을 실현하기 위해서는 다중 패턴 형성이 필수적인데 이 때 패턴 안을 공극 없이
25 막으로 매립하는 매립 특성이 필요하게 된다. 또한, 피가공 기판에 단차가 있는 경우나 패턴밀집부분 및 패턴이 없는 영역이 웨이퍼 상에 함께 존재하는 경우, 하층막에 의해서 막표면을 평탄화시킬 필요가 있다.

 상술한 하드마스크 층에 요구되는 특성들을 만족할 수 있는 유기막 재료가 요구된다.

- 30 【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

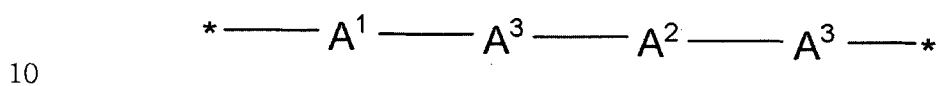
일 구현예는 막밀도와 내식각성이 향상될 뿐만 아니라 우수한 용해도를 확보할 수 있는 유기막 조성물을 제공한다.

다른 구현예는 상기 유기막 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

5 【기술적 해결방법】

일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체, 하기 화학식 2로 표현되는 모노머, 그리고 용매를 포함하는 유기막 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

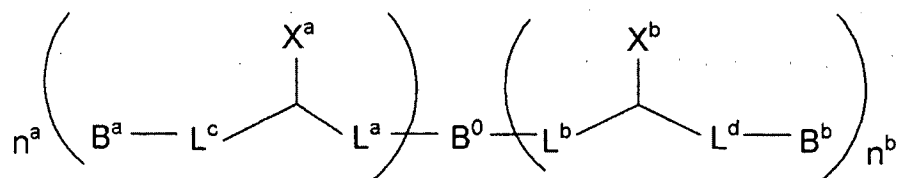
A^1 은 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 고리기이고,

A^2 는 치환 또는 비치환된 방향족 고리기이고,

A^3 은 2가의 유기기이고,

15 $*$ 은 연결지점이다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

B^0, B^a 및 B^b 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C60

20 고리기이고,

X^a 및 X^b 는 각각 독립적으로 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합이고,

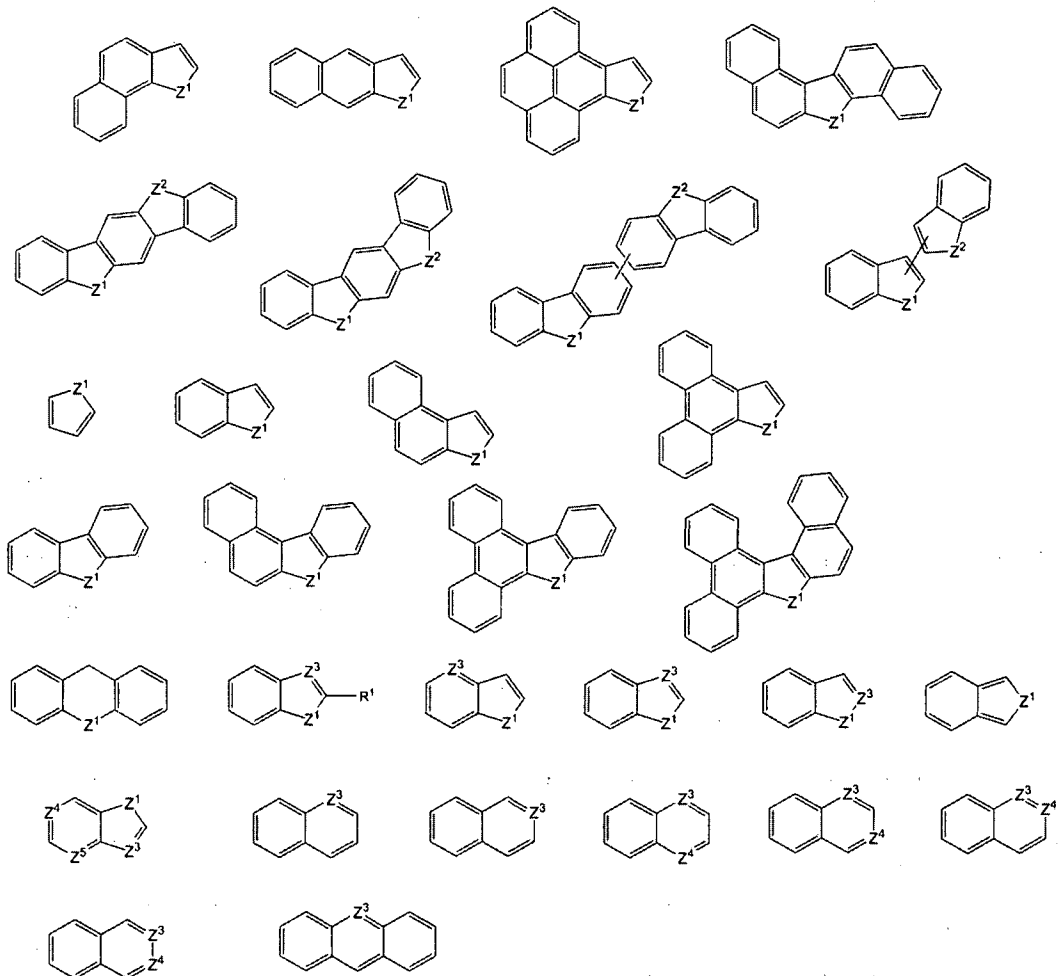
L^a, L^b, L^c 및 L^d 는 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

n^a 및 n^b 는 각각 독립적으로 1 내지 6인 정수이되, $n^a + n^b \leq (B^0 \text{가 가질 수})$

있는 최대 치환기 수)를 만족한다.

상기 화학식 1에서 상기 A¹은 하기 그룹 1에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[그룹 1]



5

상기 그룹 1에서,

Z¹ 및 Z²는 각각 독립적으로 NR⁰, O, S, Te 또는 Se이고,

Z³ 및 Z⁴는 N이고,

R⁰ 및 R¹은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠

10 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 이들의 조합이다.

상기 화학식 1에서 상기 A²는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 고리기일 수 있다.

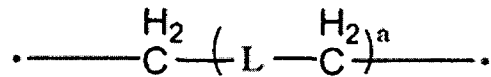
상기 화학식 1에서 상기 A²는 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠

15 원자, 할로젠 함유기, 또는 C1 내지 C30 알킬기에서 선택된 적어도 하나에 의해

치환된 다환 방향족 고리기일 수 있다.

상기 화학식 1에서 상기 A^3 은 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.

[화학식 3]



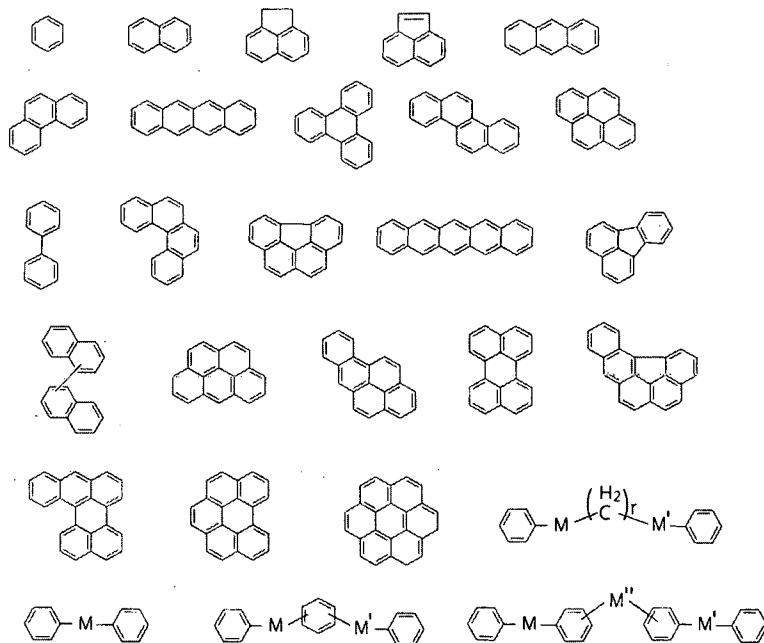
5 상기 화학식 3에서,

a 는 0 또는 1이고,

L은 하기 그룹 2에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된
어느 하나이고,

*은 연결지점이다:

10 [그룹 2]



상기 그룹 2에서,

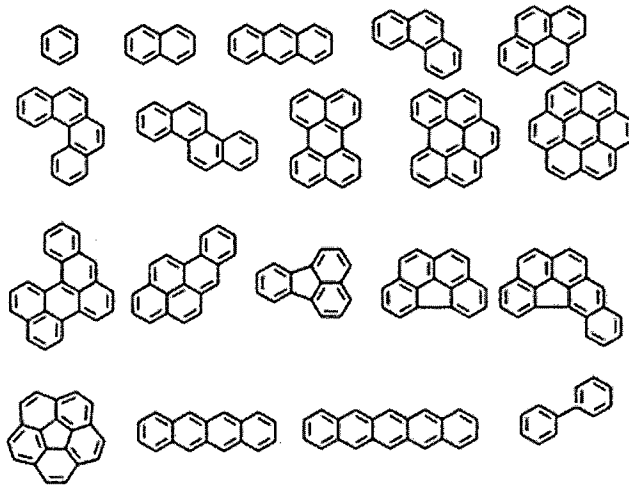
M, M' 및 M''는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, O, S, SO₂, CR^aR^b, NR^c, 또는 카르보닐이고, 여기서 R^a, R^b 및 R^c는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이고,

r 은 0 내지 10인 정수이다.

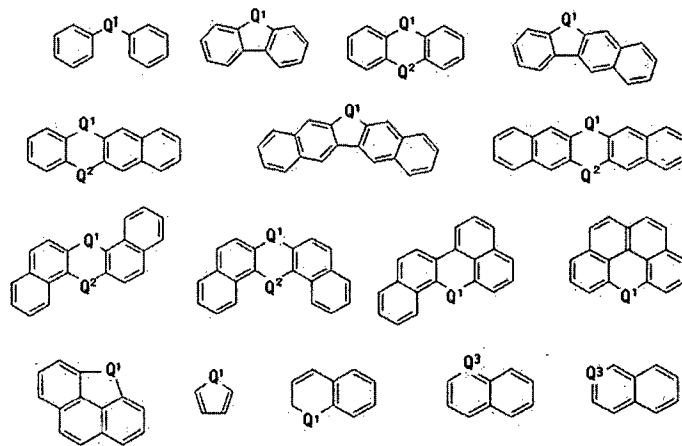
상기 화학식 2에서 상기 고리기는 하기 그룹 3 내지 5에 나열된 화합물들

중 어느 하나일 수 있다.

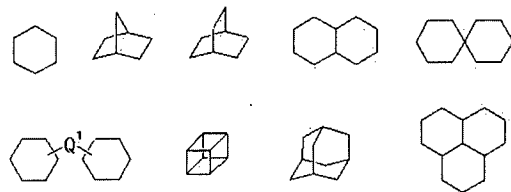
[그룹 3]



[그룹 4]



[그룹 5]



상기 그룹 4 및 5에서,

- 10 Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는

비치환된 C2 내지 C20 알킬렌기, C=O, NR^d, O, S, 또는 이들의 조합이며,

Q³은 N, CR^e 또는 이들의 조합이며,

상기 R^d 및 R^e는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이다.

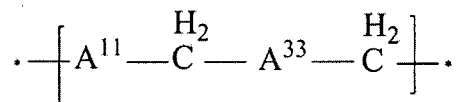
- 5 상기 화학식 2에서, B⁰, B^a 및 B^b 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 고리기일 수 있다.

상기 화학식 2에서 B⁰, B^a 및 B^b 중 적어도 2개는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 고리기일 수 있다.

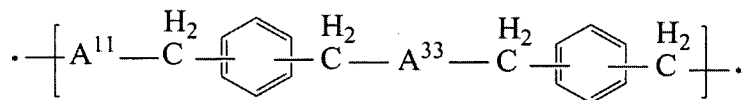
상기 화학식 2에서, n^a + n^b는 2 또는 3일 수 있다.

- 10 상기 중합체는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표현되는 구조단위를 포함할 수 있다.

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



15

상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

A¹¹은 상기 그룹 1에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

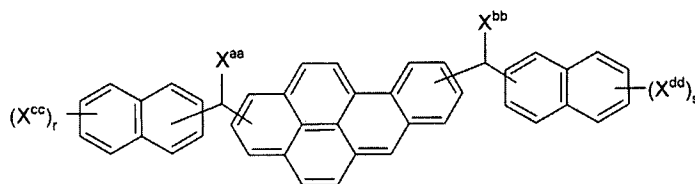
A³³은 상기 그룹 3에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된

- 20 어느 하나이고,

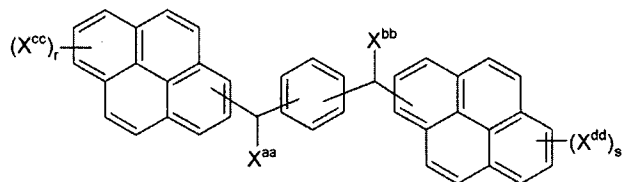
*은 연결지점이다:

상기 모노머는 하기 화학식 2-1 내지 2-7 중 어느 하나로 표현될 수 있다.

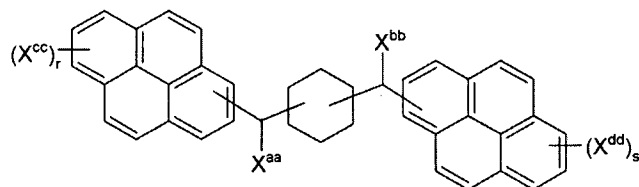
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]

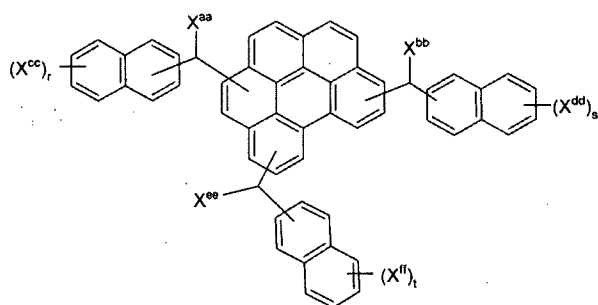


[화학식 2-3]

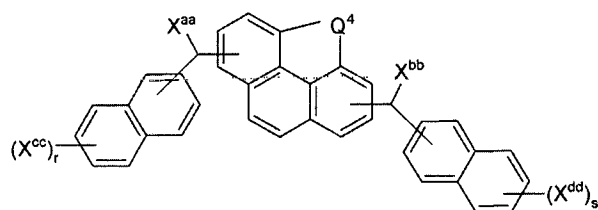


5

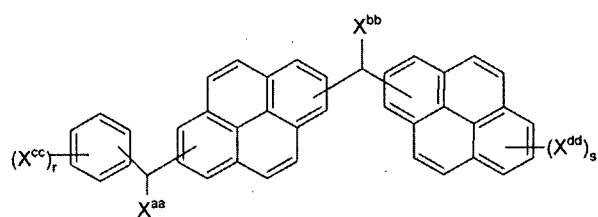
[화학식 2-4]



[화학식 2-5]

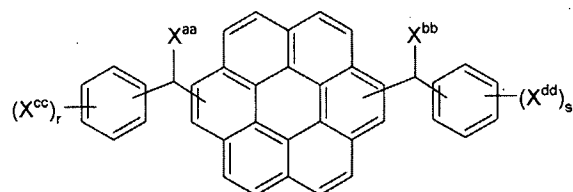


[화학식 2-6]



10

[화학식 2-7]



상기 화학식 2-1 내지 2-7에서,

X^{aa} 내지 X^{ff} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합이고,

r, s , 및 t 는 각각 독립적으로 0 내지 2인 정수이고,

Q^4 는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, $C=O, NR^a$, 산소(O), 황(S) 또는 이들의 조합이며, 상기 R^a 는 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이다.

상기 중합체의 중량평균분자량은 1,000 내지 200,000일 수 있다.

상기 모노머의 분자량은 200 내지 5,000일 수 있다.

상기 중합체 및 상기 모노머는 9:1 내지 1:9의 중량비로 포함될 수 있다.

상기 중합체 및 상기 모노머의 전체 함량은 상기 유기막 조성물의 총 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 50 중량%일 수 있다.

다른 구현예에 따르면, 기판 위에 재료 층을 제공하는 단계, 상기 재료 층 위에 상기 유기막 조성물을 적용하는 단계, 상기 유기막 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.

상기 유기막 조성물을 적용하는 단계는 스핀-온 코팅 방법으로 수행할 수 있다.

상기 포토레지스트 층을 형성하는 단계 전에 바닥 반사 방지 층(BARC)을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

【발명의 효과】

내식각성, 내열성 및 평탄화 특성을 동시에 확보할 수 있는 유기막을 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

5 도 1은 평탄화 특성을 평가하기 위한 계산식 1을 설명하기 위한 참고도이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

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

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,
15 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알키닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C30 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C2 내지 C20 헤테로아릴기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15의 사이클로알케닐기,
20 C6 내지 C15 사이클로알키닐기, C2 내지 C30 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

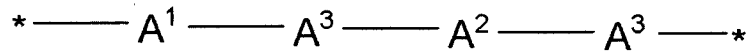
또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란 N, O, S, Te 또는 Se 에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.

또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '*'는 화합물 또는 화합물
25 부분(moiety)의 연결 지점을 가리킨다.

이하 일 구현예에 따른 유기막 조성물을 설명한다.

일 구현예에 따른 유기막 조성물은 하기 화학식 1로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체, 하기 화학식 2로 표현되는 모노머, 그리고 용매를 포함한다.

[화학식 1]

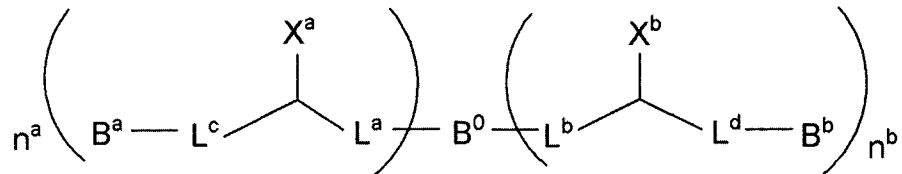


상기 화학식 1에서,

 A^1 은 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 고리기이고,5 A^2 는 치환 또는 비치환된 방향족 고리기이고, A^3 은 2가의 유기기이고,

*은 연결지점이다:

[화학식 2]



10 상기 화학식 2에서,

B^0 는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C60 고리기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, 또는 이들의 조합이고,

 B^a 및 B^b 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C60 고리기이고,15 X^a 및 X^b 는 각각 독립적으로 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기,

치환 또는 비치환된 아미노기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합이고,

L^a, L^b, L^c 및 L^d 는 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

20 n^a 및 n^b 는 각각 독립적으로 1 내지 6인 정수이되, $n^a + n^b \leq (B^0 \text{가 가질 수 있는 최대 치환기 수})$ 를 만족한다.

상기 유기막 조성물은 상기 화학식 1로 표현되는 중합체 및 상기 화학식 2로 표현되는 모노머를 동시에 포함한다.

먼저, 상기 중합체를 설명한다.

25 상기 중합체는 A^1 로 표현되는 헤테로 고리기 부분, A^2 로 표현되는 방향족 고리기 부분, 그리고 A^3 로 표현되는 2가의 유기기를 포함하는 구조단위로

이루어진다. 예를 들어, 상기 중합체는 3원 공중합에 의해 제조될 수 있다.

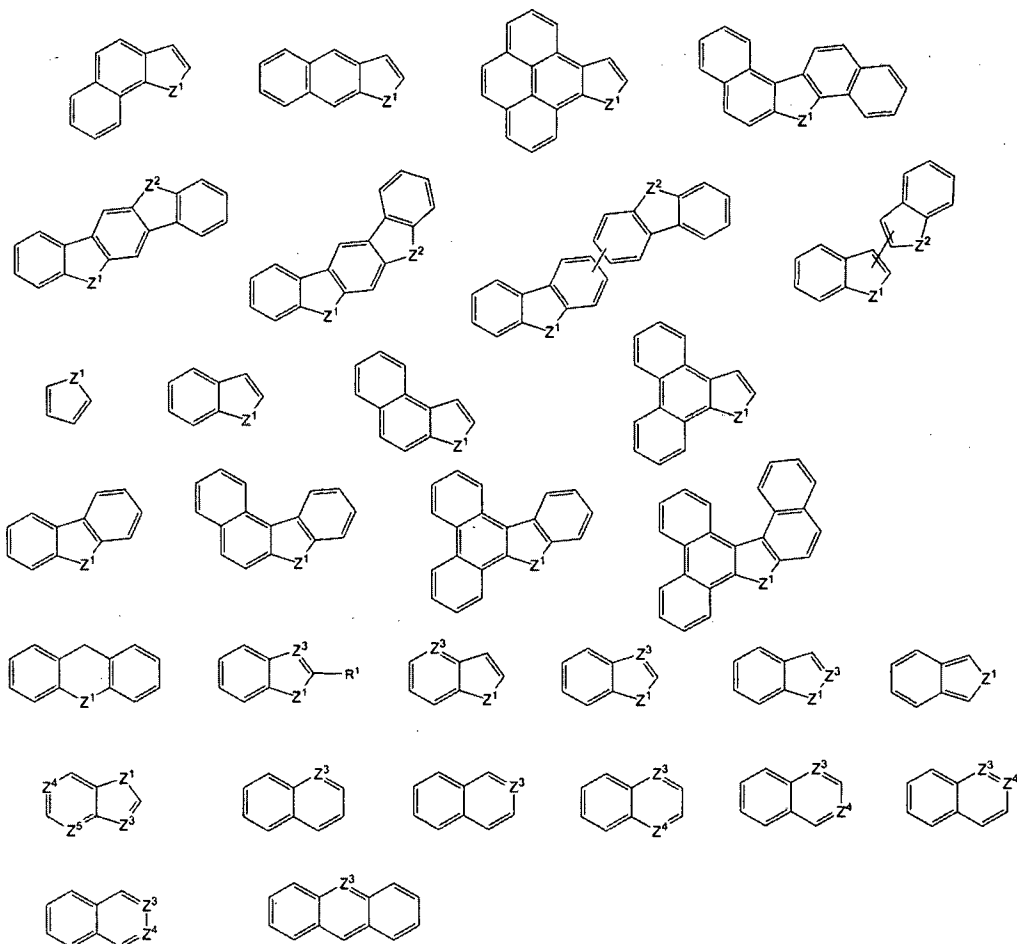
상기 중합체는 헤테로 고리기 및 방향족 고리기를 기반으로 하여 내식각성이 우수하다. 특히, 상기 중합체는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함함으로써 용해도 및 갭-필 특성도 함께 확보할 수 있다. 여기서 여기서

5 헤테로 원자는 탄소나 수소를 제외한 원자를 총칭하며, 예컨대 N, O, S, Te 또는 Se 원자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 A¹에 함유된 헤테로 원자의 개수는 예컨대 1개, 2개, 3개, 또는 4개일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

예를 들어, 상기 화학식 1에서 상기 A¹은 하기 그룹 1에 나열된 치환 또는

10 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[그룹 1]



상기 그룹 1에서,

Z¹ 및 Z²는 각각 독립적으로 NR⁰, O, S, Te 또는 Se이고,

Z³ 및 Z⁴는 N이고,

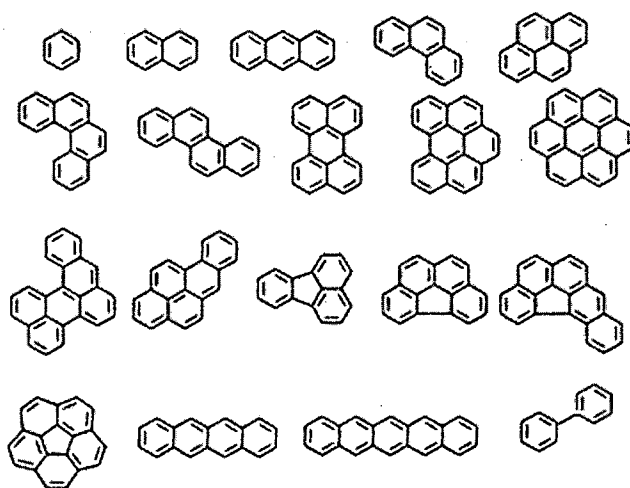
R^0 및 R^1 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 이들의 조합이다.

상기 그룹 1에서, 각 모이어티의 연결 지점은 특별히 한정되지 않는다.

- 5 또한, 상기 그룹 1에서, 각 모이어티는 상기 그룹 1에서 선택된 어느 하나이거나(즉, 비치환된 형태이거나), 상기 그룹 1에서 선택된 어느 하나가 예컨대 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 또는 C1 내지 C30 알킬기와 같은 작용기로 치환된 형태일 수도 있다.

- 예를 들어, 상기 화학식 1에서 A^2 로 표현되는 방향족 고리기는 예컨대
10 하기 그룹 3 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[그룹 3]

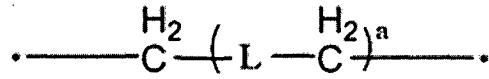


- 상기 화학식 1에서, 각 방향족 고리기의 연결지점은 특별히 한정되지 않으며, 이들은 비치환된 형태이거나, 예컨대 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기,
15 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 또는 C1 내지 C30 알킬기와 같은 작용기로 치환된 형태일 수도 있다. 예를 들어, 상기 화학식 1에서 A^2 는 1개 내지 3개의 히드록시기에 의해 치환된 방향족 고리일 수 있다.

- 예를 들어, 상기 화학식 1에서 A^2 로 표현되는 방향족 고리기는 적어도 2개의 고리를 포함하는 다환 방향족 고리일 수 있고, 예컨대 나프탈렌, 파이렌,
20 코로넨, 퍼릴렌, 또는 벤조 퍼릴렌일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

예를 들어, 상기 화학식 1에서 A^3 로 표현되는 2가의 유기기는 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.

[화학식 3]



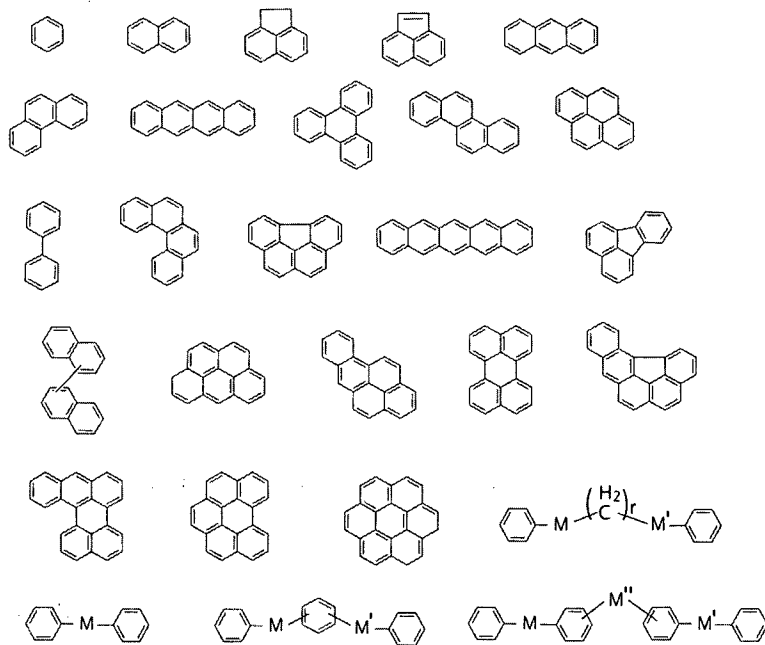
상기 화학식 3에서,

a는 0 또는 1이고,

- 5 L은 하기 그룹 2에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

*은 연결지점이다:

[그룹 2]



- 10 상기 그룹 2에서,
- M, M' 및 M''는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, O, S, SO₂, CR^aR^b, NR^c, 또는 카르보닐이고, 여기서 R^a, R^b 및 R^c는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이고,
- 15 r은 0 내지 10인 정수이다.

상기 그룹 2에서, 각 모이어티의 연결 지점은 특별히 한정되지 않고, 이들은 비치환된 형태일 수도 있고 예컨대 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 또는 C1 내지 C30 알킬기와 같은 작용기로 치환된

형태일 수도 있다.

다음으로 상기 유기막 조성물에 포함되어 있는 모노머에 관하여 설명한다.

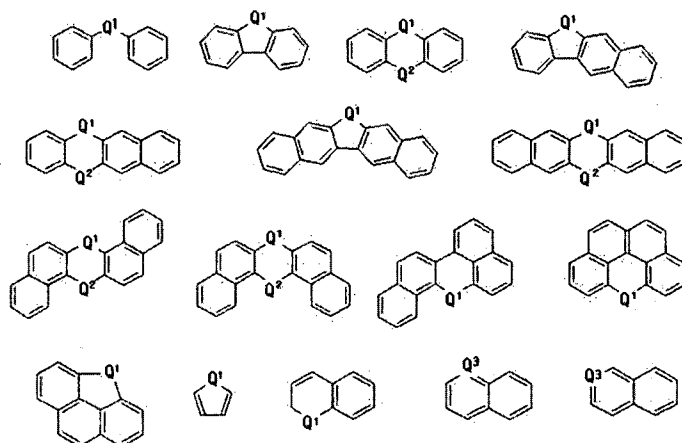
상기 모노머는 상기 화학식 2로 표현되며, 상기 유기막 조성물은 상기 화학식 2로 표현되는 모노머를 1종 또는 2종 이상 포함할 수 있다.

5 상기 모노머는 코어(core)와 적어도 2개의 치환기를 가진다.

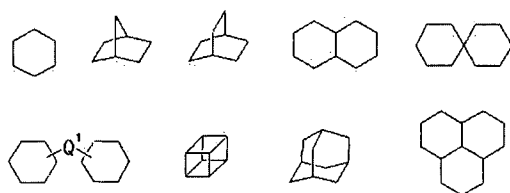
상기 화학식 2에서 치환기의 개수를 의미하는 n^a 및 n^b 는 각각 독립적으로 1 내지 6인 정수이며, 그 합이 A가 가질 수 있는 최대 치환기 수를 초과하지 않는 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, n^a 및 n^b 의 합은 2 또는 3일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

10 상기 모노머는 코어와 치환기 부분에 각각 치환 또는 비치환된 C3 내지 C60 고리기가 위치한다. 예를 들어, 상기 모노머의 코어는 하기 그룹 3 내지 5에 나열된 화합물들 중 어느 하나일 수 있다.

[그룹 4]



15 [그룹 5]



상기 그룹 4 및 5에서, Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20

사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는

20 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20

알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알킬닐렌기, C=O, NR^a, 산소(O), 황(S) 또는 이들의 조합이며,

Q³은 질소(N), CR^b 또는 이들의 조합이며,

상기 R^a 및 R^b는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이다.

상기 그룹 3 내지 5에 나열된 고리기들은 치환되지 않은 형태를 나타낸 것이며, 예컨대 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 또는 C1 내지 C30 알킬기와 같은 작용기에 의해 적어도 하나의 수소가 치환될 수 있음은 당연하다. 또한, 상기 그룹 3 내지 5에 나열된 고리기들의 연결지점은 특별히 한정되지 않는다.

한편, 상기 화학식 2에서 B^a 및 B^b로 표현되는 치환기는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C60 고리기이며, 상기 고리기는 예컨대 상기 그룹 3 내지 5에 나열된 화합물들 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

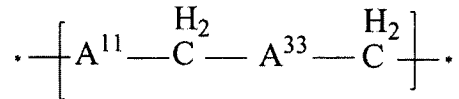
예를 들어, 상기 화학식 2에서 B⁰, B^a 및 B^b 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 다환 고리기일 수 있다. 즉, 상기 모노머는 그 구조 내에 적어도 하나의 치환 또는 비치환된 다환 고리기를 포함할 수 있다. 상기 다환 고리기는 예컨대 다환 방향족 고리기일 수 있고, 상기 화학식 2에서 B⁰, B^a 및 B^b 중 2종 또는 3종은 치환 또는 비치환된 다환 고리기일 수 있다. 상기 모노머는 다환 고리기를 포함함으로써 단단한(rigid) 특성을 더욱 확보할 수 있다.

예를 들어, 상기 화학식 1에서 B^a 또는 B^b는 적어도 하나의 수소가 치환기에 의해 치환된 형태일 수 있으며, 이 때 상기 치환기는 예컨대 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, C1 내지 C10 알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 당업자가 의도한 물성에 따라 치환기 개수 및 종류를 선택할 수 있음은 당연하다.

한편, 상기 모노머는 치환기에 각각 소정의 작용기(X^a 및 X^b)를 포함하는데, 이들 작용기들을 포함함으로써 용해도가 향상되어 스핀-온 코팅 방법에 따라 유기막을 효과적으로 형성할 수 있다. 또한 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. 상기 작용기 X^a 및 X^b는 예컨대 히드록시기일 수 있다.

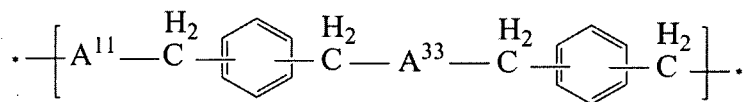
예를 들어, 상기 중합체는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표현되는 구조단위를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[화학식 1-1]



5

[화학식 1-2]



상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

A^{11} 은 상기 그룹 1에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

10

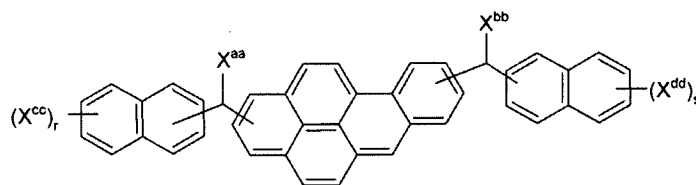
A^{33} 은 상기 그룹 3에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

*은 연결지점이다.

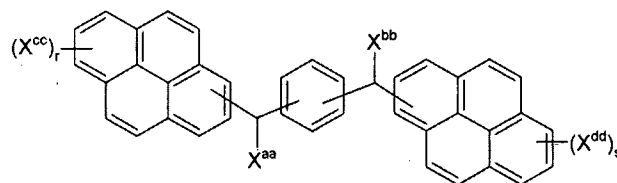
예를 들어, 상기 모노머는 하기 화학식 2-1 내지 2-7 중 어느 하나로 표현될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

15

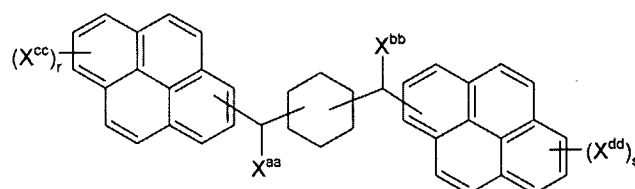
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]

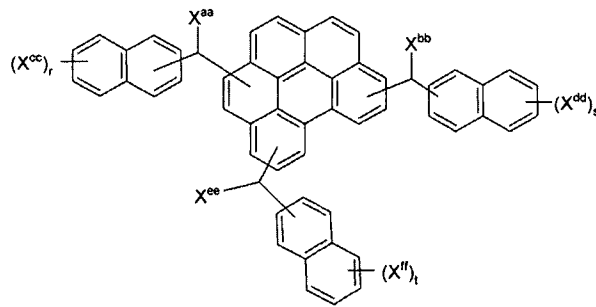


[화학식 2-3]

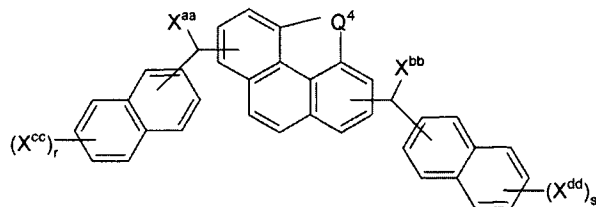


20

[화학식 2-4]

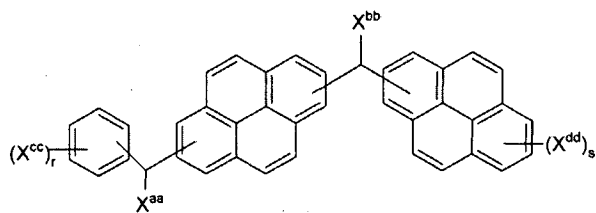


[화학식 2-5]

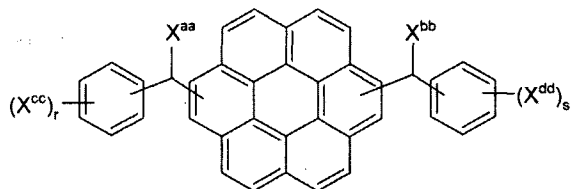


5

[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



상기 화학식 2-1 내지 2-7에서,

10

X^{aa} 내지 X^{ff} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합이고,

r , s , 및 t 는 각각 독립적으로 0 내지 2인 정수이고,

15

Q^4 는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, C=O, NR^a ,

산소(O), 황(S) 또는 이들의 조합이며, 상기 R^a 는 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이다.

예를 들어, 상기 중합체의 중량평균분자량은 약 1,000 내지 200,000일 수 있고, 상기 모노머의 분자량은 예컨대 약 200 내지 5,000일 수 있으며, 상기 범위
5 내에서 중량평균분자량 및/또는 분자량을 선택하여 유기막 조성물 (예컨대, 하드마스크 조성물)의 탄소 함량 및 용매에 대한 용해도를 조절하여 최적화할 수 있다.

한편, 상기 유기막 조성물에 사용되는 용매는 상기 중합체 및 모노머에 대한 충분한 용해성 또는 분산성을 가지는 것이면 특별히 한정되지 않으나,
10 예컨대 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜 디아세테이트, 메톡시 프로판디올, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 부틸에테르, 트리(에틸렌글리콜)모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 사이클로헥사논, 에틸락테이트, 감마-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 메틸피롤리돈, 메틸피롤리디논, 아세틸아세톤 및 에틸 3-
15 에톡시프로피오네이트에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

상기 중합체 및 모노머는 상기 유기막 조성물의 총 함량에 대하여 약 0.1 내지 50중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 상기 중합체 및 모노머가 포함됨으로써 유기막의 두께, 표면 거칠기 및 평탄화 정도를 조절할 수 있다.

상기 중합체 및 모노머는 약 9:1 내지 1:9의 중량비로 포함될 수 있으며,
20 예컨대 약 7:3 내지 3:7, 약 6:4 내지 4:6, 또는 약 5:5의 중량비로 포함될 수 있으나, 이는 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 유기막 조성물은 추가적으로 계면활성제, 가교제, 열산 발생제, 가소제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 계면활성제는 예컨대 알킬벤젠설포산 염, 알킬피리디늄 염,
25 폴리에틸렌글리콜, 제4 암모늄 염 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 가교제는 예컨대 멜라민계, 치환요소계, 또는 이들 폴리머계 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 적어도 2개의 가교형성 치환기를 갖는 가교제로, 예를 들면, 메톡시메틸화 글리코루릴, 부톡시메틸화 글리코루릴, 메톡시메틸화 멜라민,
30 부톡시메틸화 멜라민, 메톡시메틸화 벤조구아나민, 부톡시메틸화 벤조구아나민,

메톡시메틸화요소, 부톡시메틸화요소, 메톡시메틸화 티오요소, 또는 부톡시메틸화 티오요소 등의 화합물을 사용할 수 있다.

또한, 상기 가교제로는 내열성이 높은 가교제를 사용할 수 있다. 내열성이 높은 가교제로는 분자 내에 방향족환(예를 들면 벤젠환, 나프탈렌환)을 가지는

5 가교형성 치환기를 함유하는 화합물을 사용할 수 있다.

상기 열산발생제는 예컨대 p-톨루엔술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 피리디늄p-톨루엔술폰산, 살리실산, 술폰살리실산, 구연산, 안식향산,

하이드록시안식향산, 나프탈렌카르본산 등의 산성 화합물 또는/및 2,4,4,6-

테트라브로모시클로헥사디에논, 벤조인트로실레이트, 2-니트로벤질트로실레이트, 그

10 밖에 유기술폰산알킬에스테르 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 첨가제는 상기 유기막 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 40중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함함으로써 유기막 조성물의 광학적 특성을 변경시키지 않으면서 용해도를 향상시킬 수 있다.

또 다른 구현예에 따르면, 상술한 유기막 조성물을 사용하여 제조된

15 유기막을 제공한다. 상기 유기막은 상술한 유기막 조성물을 예컨대 기판 위에 코팅한 후 열처리 과정을 통해 경화된 형태일 수 있으며, 예컨대 하드마스크 층, 평탄화 막, 희생막, 충전제, 등 전자 디바이스에 사용되는 유기 박막을 포함할 수 있다.

이하 상술한 유기막 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 방법에 대하여

20 설명한다.

일 구현예에 따른 패턴 형성 방법은 기판 위에 재료 층을 제공하는 단계, 상기 재료 층 위에 상술한 유기막 조성물을 적용하는 단계, 상기 유기막 조성물을 열처리하여 하드마스크 층을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 층 위에 실리콘 함유 박막층을 형성하는 단계, 상기 실리콘 함유 박막층 위에 포토레지스트 층을

25 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.

상기 기판은 예컨대 실리콘웨이퍼, 유리 기판 또는 고분자 기판일 수 있다.

30 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.

상기 유기막 조성물은 전술한 바와 같으며, 용액 형태로 제조되어 스핀-온 코팅방법으로 도포될 수 있다. 이 때 상기 유기막 조성물의 도포 두께는 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 약 50 내지 10,000Å 두께로 도포될 수 있다.

상기 유기막 조성물을 열처리하는 단계는 예컨대 약 100 내지 500℃에서 약 10초 내지 1시간 동안 수행할 수 있다.

상기 실리콘 함유 박막층은 예컨대 SiCN, SiOC, SiON, SiOCN, SiC 및/또는 SiN 등의 물질로 형성할 수 있다.

또한 상기 포토레지스트 층을 형성하는 단계 전에 상기 실리콘 함유 박막층 상부에 바닥 반사방지 층(bottom anti-reflective coating, BARC)을 더 형성할 수도 있다.

상기 포토레지스트 층을 노광하는 단계는 예컨대 ArF, KrF 또는 EUV 등을 사용하여 수행할 수 있다. 또한 노광 후 약 100 내지 500℃에서 열처리공정을 수행할 수 있다.

상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계는 식각 가스를 사용한 건식 식각으로 수행할 수 있으며, 식각 가스는 예컨대 CHF₃, CF₄, Cl₂, BCl₃ 및 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다.

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.

【발명의 실시를 위한 형태】

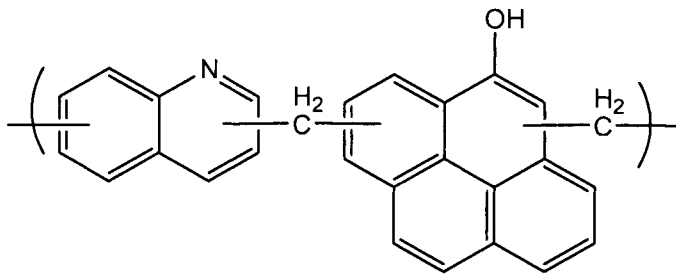
이하 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다. 다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

중합예

중합예 1

플라스크에 Quinoline (12.9 g, 0.1 mol), 1-hydroxypyrene (21.8g, 0.1 mol), para-formaldehyde (6 g, 0.2 mol), p-toluenesulfonic acid (1.9g, 0.01mol), PGMEA (94 g)을 첨가한 후 100 °C에서 8시간 교반하였다. 반응이 완결되면 헥산 200g에 넣어
5 침전시킨 후 메탄올과 물을 첨가하여 형성된 침전을 여과하고 남아있는 단량체를 메탄올을 이용하여 제거하여 하기 화학식 1aa로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체를 얻었다 (중량평균분자량(Mw)= 2,500).

[화학식 1aa]

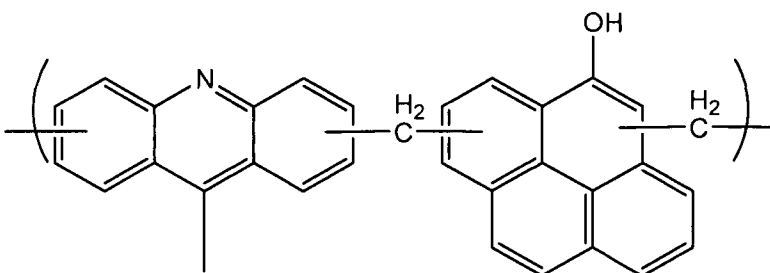


10

중합예 2

플라스크에 9-methylacridine (19.3 g, 0.1 mol), 1-hydroxypyrene (21.8g, 0.1 mol), para-formaldehyde (6 g, 0.2 mol), p-toluenesulfonic acid (1.9g, 0.01mol), PGMEA (94 g)을 첨가한 후 100 °C에서 8시간 교반하였다. 반응이 완결되면 헥산 200g에 넣어
15 침전시킨 후 메탄올과 물을 첨가하여 형성된 침전을 여과하고 남아있는 단량체를 메탄올을 이용하여 제거하여 하기 화학식 1bb로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체를 얻었다 (중량평균분자량(Mw)= 2,700).

[화학식 1bb]



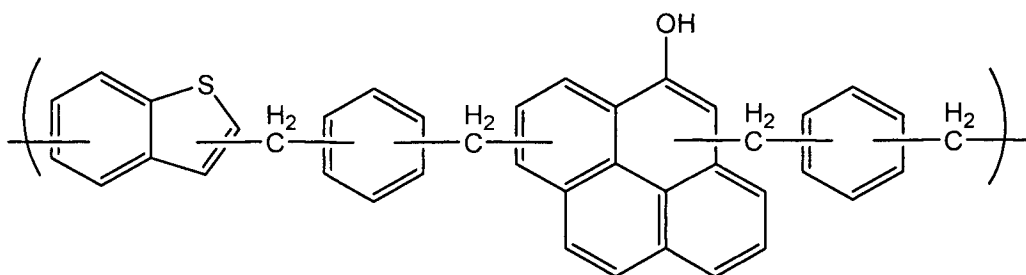
20

중합예 3

플라스크에 9-methylacridine (19.3 g, 0.1 mol), 1-hydroxypyrene (21.8g, 0.1 mol), P-xylenedimethyl ether (32.4 g, 0.2 mol), diethyl sulfate (1.5g, 0.1mol), PGMEA (94 g)을

첨가한 후 100 °C에서 8시간 교반하였다. 반응이 완결되면 헥산 200g에 넣어 침전시킨 후 메탄올과 물을 첨가하여 형성된 침전을 여과하고 남아있는 단량체를 메탄올을 이용하여 제거하여 하기 화학식 1cc로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체를 얻었다 (중량평균분자량(Mw)= 2,700).

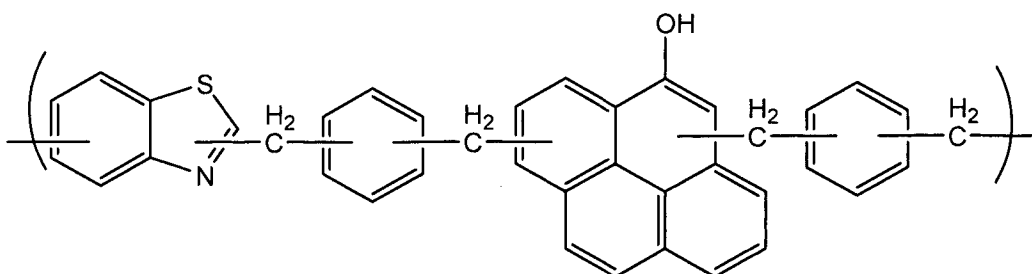
5 [화학식 1cc]



중합예 4

플라스크에 Thianaphthene (13.4 g, 0.1 mol), 1-hydroxypyrene (21.8g, 0.1 mol), P-xylenedimethyl ether (32.4 g, 0.2 mol), diethyl sulfate (1.5g, 0.1mol), PGMEA (94 g)을 첨가한 후 100 °C에서 8시간 교반하였다. 반응이 완결되면 헥산 200g에 넣어 침전시킨 후 메탄올과 물을 첨가하여 형성된 침전을 여과하고 남아있는 단량체를 메탄올을 이용하여 제거하여 하기 화학식 1dd로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체를 얻었다 (중량평균분자량(Mw)= 3,000).

15 [화학식 1dd]

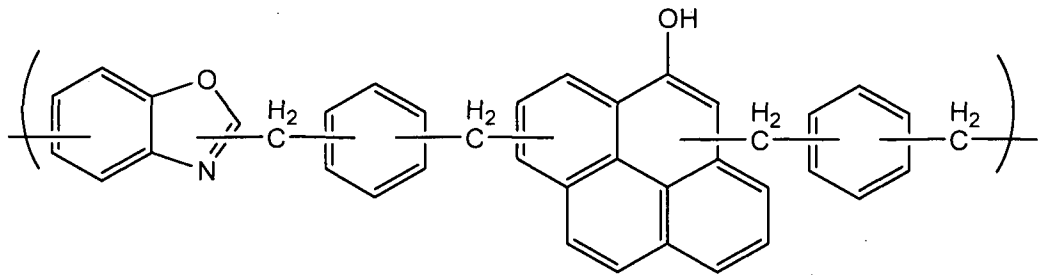


중합예 5

플라스크에 Benzothiazole (13.5 g, 0.1 mol), 1-hydroxypyrene (21.8g, 0.1 mol), P-xylenedimethyl ether (32.4 g, 0.2 mol), diethyl sulfate (1.5g, 0.1mol), PGMEA (94 g)을 첨가한 후 100 °C에서 8시간 교반하였다. 반응이 완결되면 헥산 200g에 넣어 침전시킨 후 메탄올과 물을 첨가하여 형성된 침전을 여과하고 남아있는 단량체를 메탄올을 이용하여 제거하여 하기 화학식 1ee로 표현되는 구조단위를 포함하는

중합체를 얻었다 (중량평균분자량(Mw)= 2,800).

[화학식 1ee]



5

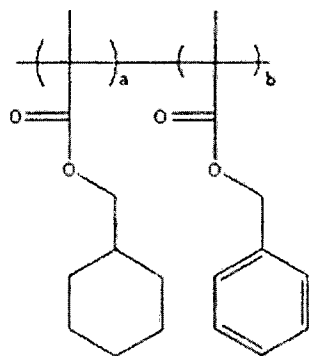
비교중합예 1

질소 분위기하의 플라스크에 벤조메타크릴레이트 (10g, 0.057mol)과 사이클로헥실메틸 메타크릴레이트 (10.6g, 0.057mol)을 메틸에틸케톤 41g에서 혼합하였다. 이후 상기 혼합물에 중합개시제로서 디메틸-2,2'-아조비스(2-메틸프로피올네이트) 2.6g을 80℃에서 4 시간동안 실린지로 첨가하고 2시간 추가로 교반하였다. 중합 완료후, 얻어진 중합체를 과량의 헥산 용매에서 천천히 침전시켰다. 이에 따라 생성된 침전물을 여과한 후 침전물을 다시 적당량의 헥산/이소프로판올 혼합용매에 용해시켜서 교반하였다. 이어서 얻어진 침전물을 50℃로 유지되는 진공 오븐에서 약 24시간 건조하여 화학식 1A로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은 6,200이다.

10

15

[화학식 1A]



(상기 화학식 1A에서, a:b = 1:1)

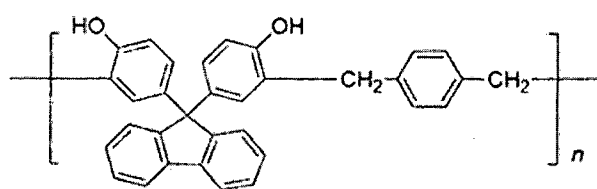
20

비교중합예 2

플라스크에 9,9'-비스(4-하이드록시페닐)플루오렌 50.0g(0.143 mol), 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠 23.7g(0.143 mol) 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 50g을 첨가하여 용액을 준비하였다. 상기 용액에 다이에틸 셀페이트 1.10g(7.13 mmol)을 첨가한 후 100 °C에서 24 시간 동안 교반하였다. 중합이

5 완결되면, 메탄올에 침전시켜 모노머 및 저분자량체를 제거하여 하기 화학식 1B로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체의 중량평균분자량은 33,500 이다.

[화학식 1B]



10

합성예

합성예 1

제1 단계: 프리델-크래프트 아실레이션(Friedel-Craft Acylation) 반응

플라스크에 벤조피렌 15.85 g (0.05 mol), 메톡시 나프토일 클로라이드

15 23.13g(0.105 mol) 및 다이클로로에탄 214g을 첨가하였다. 상기 용액에 알루미늄 클로라이드 14.68.7 g (0.11 mol)을 천천히 투입하여 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 메탄올을 첨가한 후 형성된 침전을 여과하여 건조하였다.

제2 단계: 메틸기 제거(demethylation) 반응

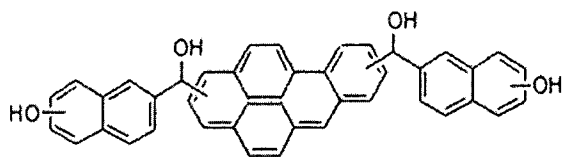
20 플라스크에 상기 제1 단계에서 얻은 화합물과 1-도데칸싸이올 36.21 g (0.18 mol), 수산화칼륨 12.55 g (0.22 mol) 및 N,N-디메틸포름아마이드 315 g을 첨가한 후, 120°C에서 8시간 교반하였다. 이어서 상기 혼합물을 냉각하고 5% 염화수소 용액으로 pH 7이 되도록 중화한 후, 에틸아세테이트(Ethyl Acetate)로 추출하여 건조하였다.

25 제3 단계: 환원(reduction) 반응

플라스크에 상기 제2 단계에서 얻은 화합물 100 mL의 테트라하이드로퓨란에 녹이고, 리튬 알루미늄 하이드라이드 22.98 g (0.60 mol)을

조금씩 첨가하며 반응시켰다. 반응종료 후 물/메탄올 혼합물을 사용하여 반응 부수물을 제거하여, 화학식 2aa로 표현되는 모노머를 얻었다.

[화학식 2aa]



5

합성예 2

제1 단계: 프리델-크래프트 아실레이션(Friedel-Craft Acylation) 반응

플라스크에 테레프탈로일 클로라이드(20.6 g, 0.101 mol), 메톡시파이렌 (47.0 g, 0.203 mol) 및 1,2-다이클로로에탄 221 g을 첨가하였다. 이 용액에 알루미늄 클로라이드 (27 g, 0.203 mol)를 천천히 첨가한 후 60℃에서 8 시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 메탄올을 첨가한 후 형성된 침전을 여과하여 건조하였다.

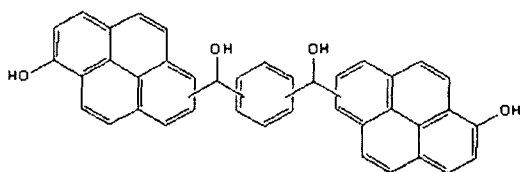
제2 단계: 메틸기 제거(demethylation) 반응

플라스크에 상기 제1 단계에서 얻은 화합물(53.5 g, 0.090 mol), 1-도데칸사이올 (91.1 g, 0.450 mol), 수산화칼륨 (30.3 g, 0.540 mol) 및 N,N-다이메틸포름아마이드 262 g을 첨가한 후 120℃에서 8 시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시켜 5% 염산 용액으로 pH 6~7 정도로 중화한 후 형성된 침전을 여과하여 건조하였다.

제3 단계: 환원(reduction) 반응

플라스크에 상기 제2 단계에서 얻은 화합물(24.0 g, 0.042 mol)과 테트라하이드로퓨란 160 g을 첨가하였다. 이 용액에 수소화 붕소 나트륨 (16.0 g, 0.424 mol) 수용액을 천천히 첨가하여 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완결되면 5% 염산 용액으로 pH 7 정도로 중화한 후 에틸아세테이트로 추출 및 건조하여 화학식 2bb로 표현되는 모노머를 얻었다.

[화학식 2bb]



25

합성예 3

제1 단계: 프리델-크래프트 아실레이션(Friedel-Craft Acylation) 반응

플라스크에 1,4-씨클로헥산다이카보닐다이 클로라이드(28.0 g, 0.1345 mol), 메톡시파이렌 (62.4 g, 0.269 mol) 및 1,2-다이클로로에탄 496 g을 첨가하였다. 이 용액에 알루미늄 클로라이드 (17.9 g, 0.1345 mol)를 천천히 첨가한 후 상온에서 12 시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 메탄올을 첨가한 후 형성된 침전을 여과하여 건조하였다.

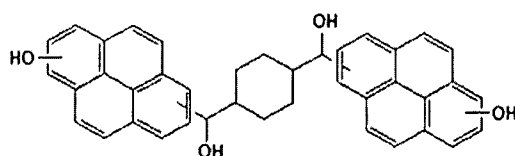
제2 단계: 메틸기 제거(demethylation) 반응

플라스크에 상기 화합물 (6.00 g, 0.01001 mol), 1-도데칸사이올 (10.13 g, 0.05005 mol), 수산화칼륨 (3.37 g, 0.06006 mol) 및 N,N-다이메틸포름아마이드 30.3 g을 첨가한후 120 °C에서 8 시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시켜 5% 염산 용액으로 pH 6~7 정도로 중화한 후 형성된 침전을 여과하여 건조하였다.

제3 단계: 환원(reduction) 반응

플라스크에 상기 메틸기 제거 화합물 (4.00 g, 0.00699 mol)과 테트라하이드로퓨란 28.5 g을 첨가하였다. 이 용액에 수소화 붕소 나트륨 (5.29 g, 0.1398 mol) 수용액을 천천히 첨가하여 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완결되면 5% 염산 용액으로 pH 7 정도로 중화한 후 에틸아세테이트로 추출 및 건조하여 화학식 2cc로 표현되는 모노머를 얻었다.

[화학식 2cc]



합성예 4

플라스크에 파이렌(40.5g, 200 mmol), 아세틸 클로라이드 (15.7 g, 200mmol) 및 1,2-다이클로로에탄 405 g을 첨가하였다. 이 용액에 알루미늄 클로라이드 (26.7 g, 200 mmol)를 천천히 첨가한 후 상온에서 24 시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 상온으로 냉각 후, KOH 수용액을 첨가하여 중화시켰다. 이어서 유기층 분리시킨 후 건조하였다.

플라스크에 상기 과정으로부터 얻어진 화합물 (24.3 g, 100 mmol), 소듐

하이포클로라이트(sodium hypochlorite) (29.8 g, 400 mmol), 피리딘 (23.7 g, 300 mmol) 및 1,2-다이클로로에탄 243.3 g을 첨가한 후, 80 °C에서 24 시간동안 교반하였다. 반응 혼합물을 냉각시켜 5% 염산 용액으로 pH 6~7 정도로 중화한 후 유기층을 분리시킨 후 건조하였다.

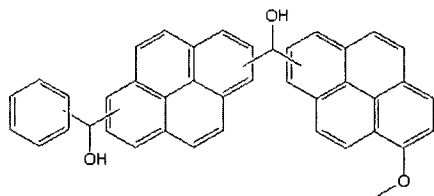
- 5 플라스크에 상기 과정으로부터 얻어진 화합물 (24.6 g, 100 mmol), 옥살릴 클로라이드 (15.23g, 120 mmol), DMF(0.08g, 1mmol) 및 1,2-다이클로로에탄 246 g을 첨가한 후 60 °C에서 12 시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 상온으로 냉각 후, KOH 수용액을 첨가하여 중화시키고, 유기층을 분리시킨 후 건조하였다.

- 10 플라스크에 상기 과정으로부터 얻어진 화합물 (30g, 100 mmol), 메톡시 파이렌(23.2g, 100 mmol) 및 1,2-다이클로로에탄 202 g을 첨가하였다. 이 용액에 알루미늄 클로라이드 (13.4g, 100 mmol)를 천천히 첨가한 후 상온에서 12 시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 KOH 수용액을 첨가하여 중화시켰다. 이어서 유기층을 분리시킨 후 건조하였다.

- 15 플라스크에 상기 과정으로부터 얻어진 화합물 (36.8, 80 mmol), 벤조일 클로라이드(11.2g, 80 mmol), 및 1,2-다이클로로에탄 186.3 g을 첨가하였다. 이 용액에 알루미늄 클로라이드 (10.7g, 80 mmol)를 천천히 첨가한 후 상온에서 12 시간동안 교반하였다. 반응이 완결되면 KOH 수용액을 첨가하여 중화시켰다. 이어서 유기층을 분리시킨 후 건조하였다.

- 20 플라스크에 상기 화합물 (33.8g, 60 mmol) 과 테트라하이드로푸란 152.5 g을 첨가하였다. 이 용액에 수소화 붕소 나트륨 (8.94g, 120 mmol) 수용액을 천천히 첨가하여 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완결되면 5% 염산 용액으로 pH 7 정도로 중화한 후 에틸아세테이트로 추출 및 건조하여 화학식 2ff로 표현되는 모노머를 얻었다.

[화학식 2dd]



25

비교합성예 1

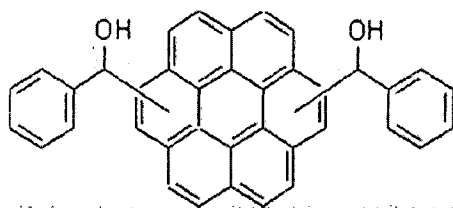
제1 단계: 프리델-크래프트 아실레이션(Friedel-Craft Acylation) 반응

플라스크에 코로넨 50.0g(0.166 mol), 벤조일클로라이드 46.8g(0.333 mol) 및 1,2-다이클로로에탄 330g을 첨가하여 용액을 준비하였다. 상기 용액에 알루미늄 클로라이드 44.4g(0.333 mol)를 상온에서 천천히 첨가한 후 60℃로 승온하여 8 시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 상기 용액에 메탄올을 첨가하여 형성된 침전을 여과하여 이중 치환된 벤조일 코로넨을 얻었다.

제2 단계: 환원(reduction) 반응

플라스크에 상기 제1 단계에서 얻은 이중 치환된 벤조일 코로넨 25.0g(0.0492 mol)과 테트라하이드로퓨란 174g을 첨가하여 용액을 준비하였다. 상기 용액에 수소화 붕소나트륨 수용액 18.6g(0.492 mol)을 천천히 첨가하여 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응이 완결되면 10% 염화수소 용액으로 pH 7 정도로 중화한 후 에틸 아세테이트로 추출하여 하기 화학식 2A로 표현되는 모노머를 얻었다.

[화학식 2A]

하드마스크 조성물의 제조실시예 1

중합예 1에서 얻어진 중합체와 합성예 1에서 얻어진 모노머를 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 (propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)와 사이클로헥사논(cyclohexanone)(7:3 (v/v))의 혼합 용매에 녹인 후 여과하여 하드마스크 조성물을 제조하였다. 상기 중합체 및 상기 모노머의 중량비는 5:5로 하였다. 한편, 목적하고자 하는 두께에 따라 상기 중합체 및 모노머(중량비=7:3)의 중량의 합계는 상기 하드마스크 조성물의 총중량에 대하여 3.0 중량% 내지 15.0 중량%로 조절하였다.

실시예 2 내지 13

하기 표 1과 같은 조성과 비율에 따라, 중합체 및 모노머를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

비교예 1

- 5 비교합성에 1에서 얻어진 모노머를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

비교예 2

- 10 비교중합에 1에서 얻어진 중합체를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

비교예 3

- 15 비교중합에 2에서 얻어진 중합체를 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 13, 및 비교예 1 내지 3에 따른 하드마스크 조성물의 조성을 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	중합체	모노머	조성 (중량비) (모노머:중합체)
실시예 1	화학식 1aa	화학식 2aa	5:5
실시예 2		화학식 2bb	5:5
실시예 3	화학식 1bb	화학식 2aa	5:5
실시예 4		화학식 2bb	5:5
실시예 5		화학식 2dd	5:5
실시예 6	화학식 1cc	화학식 2aa	3:7
실시예 7		화학식 2bb	3:7
실시예 8		화학식 2cc	3:7
실시예 9		화학식 2dd	3:7

실시예 10	화학식 1dd	화학식 2aa	3:7
실시예 11		화학식 2bb	3:7
실시예 12	화학식 1ee	화학식 2aa	3:7
실시예 13		화학식 2cc	3:7
비교예 1	-	화학식 2A	-
비교예 2	화학식 1A	-	-
비교예 3	화학식 1B	-	-

평가

평가 1: 평탄화 특성

- 5 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼 위에 실시예 1 내지 13과, 비교예 1 및 3에 따른 하드마스크 조성물(4 중량%)을 패턴이 형성된 실리콘웨이퍼 위에 스핀-온 코팅하고 400℃에서 120초 동안 열처리한 후 박막을 형성하였다.

그 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	평탄화 특성
실시예 1	8.9
실시예 2	10.7
실시예 3	11.7
실시예 4	12.4
실시예 5	13.1
실시예 6	10.8
실시예 7	12.5
실시예 8	12.8
실시예 9	12.1
실시예 10	10.5
실시예 11	11.9
실시예 12	10.2

실시예 13	10.9
비교예 1	25
비교예 3	32

표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 13에 따른 하드마스크 조성물로부터 형성된 박막은 비교예 1 및 3에 따른 하드마스크 조성물로부터 형성된 박막과 비교하여 평탄화 특성이 우수함을 알 수 있다.

5

평가 2: 내식각성

실리콘 웨이퍼 위에 실시예 1 내지 13과, 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물(4중량%)을 400℃에서 120초간 열처리하여 박막을 형성한 후 두께를 측정하였다. 이어서 상기 박막에 N₂/O₂혼합 가스(50mT/ 300W/ 10O₂/ 50N₂) 및 CF_x 가스(100mT / 600W / 42CF₄ / 600Ar / 15O₂)를 사용하여 각각 60초 및 120초 동안 건식 식각한 후 박막의 두께를 다시 측정하였다. 건식 식각 전후의 박막의 두께와 식각 시간으로부터 하기 계산식 2에 따라 식각율(bulk etch rate, BER)을 계산하였다.

10

[계산식 2]

식각율(bulk etch rate, BER) = (초기 박막 두께 - 식각 후 박막 두께)/식각 시간 (Å/s)

15

그 결과는 표3과 같다.

[표 3]

	Bulk etch rate (Å/s)	
	N ₂ /O ₂ etch	CF _x etch
실시예 1	23.2	24.2
실시예 2	22.9	24.0
실시예 3	23.1	24.3
실시예 4	23.0	24.5
실시예 5	22.9	24.2
실시예 6	23.3	24.1

실시예 7	23.5	23.3
실시예 8	24.6	26.2
실시예 9	24.1	24.1
실시예 10	23.0	23.9
실시예 11	23.1	24.0
실시예 12	22.9	23.9
실시예 13	24.2	26.0
비교예 1	25.3	26.1
비교예 2	29.7	32.4

표 3을 참고하면, 실시예 1 내지 13에 따른 하드마스크 조성물로부터 형성된 박막은 비교예 1 및 2에 따른 박막과 비교하여 식각 가스에 대한 충분한 내식각성이 있어서 벌크 에치 특성이 향상됨을 확인할 수 있다.

5

평가 3: 내열성

실리콘 웨이퍼 위에 실시예 1 내지 13과 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물(10 중량%)을 스핀-온코팅 방법으로 도포한 후, 핫플레이트 위에서 240℃로 1분간 열처리하여 박막을 형성하였다. K-MAC社의

- 10 박막두께측정기로 박막의 두께를 측정하였다. 이어서 상기 박막을 400℃에서 2분 동안 다시 열처리한 후 박막의 두께를 측정한 후, 하기 계산식 3에 따라 박막 두께 감소율을 계산하였다.

[계산식 3]

- 15 박막 두께 감소율 = $(240\text{ }^{\circ}\text{C에서 베이킹한 후 박막 두께} - 400\text{ }^{\circ}\text{C에서 베이킹한 후 박막 두께}) / (240\text{ }^{\circ}\text{C에서 베이킹한 후 박막 두께}) \times 100(\%)$

그 결과는 표 4와 같다.

[표 4]

	박막 두께 감소율(%)
실시예 1	11.2
실시예 2	12.1

실시예 3	8.9
실시예 4	9.7
실시예 5	11.2
실시예 6	10.9
실시예 7	11.3
실시예 8	12.1
실시예 9	11.6
실시예 10	12.1
실시예 11	14.1
실시예 12	10.5
실시예 13	12.1
비교예 1	40.1
비교예 2	15.7

표 4를 참고하면, 실시예 1 내지 13에 따른 하드마스크 조성물로부터
 형성된 박막은 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물로부터 형성된 박막과
 5 비교하여 400℃ 열처리 시 두께 감소율이 적어 고온에서의 내열성이 우수함을 알
 수 있다.

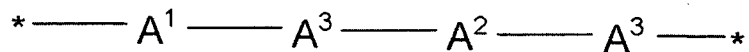
이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만
 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서
 10 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태
 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표현되는 구조단위를 포함하는 중합체,
 하기 화학식 2로 표현되는 모노머, 그리고
 용매
 를 포함하는 유기막 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

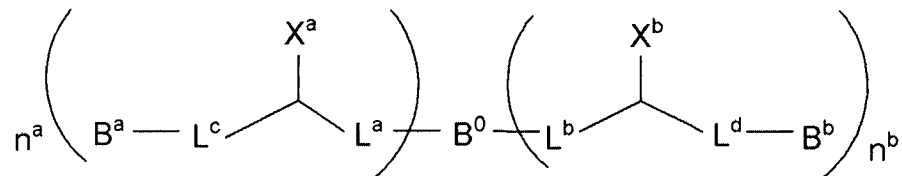
A^1 은 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 고리기이고,

A^2 는 치환 또는 비치환된 방향족 고리기이고,

A^3 은 2가의 유기기이고,

*은 연결지점이다:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

B^0, B^a 및 B^b 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C3 내지 C60 고리기이고,

X^a 및 X^b 는 각각 독립적으로 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의 조합이고,

L^a, L^b, L^c 및 L^d 는 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고,

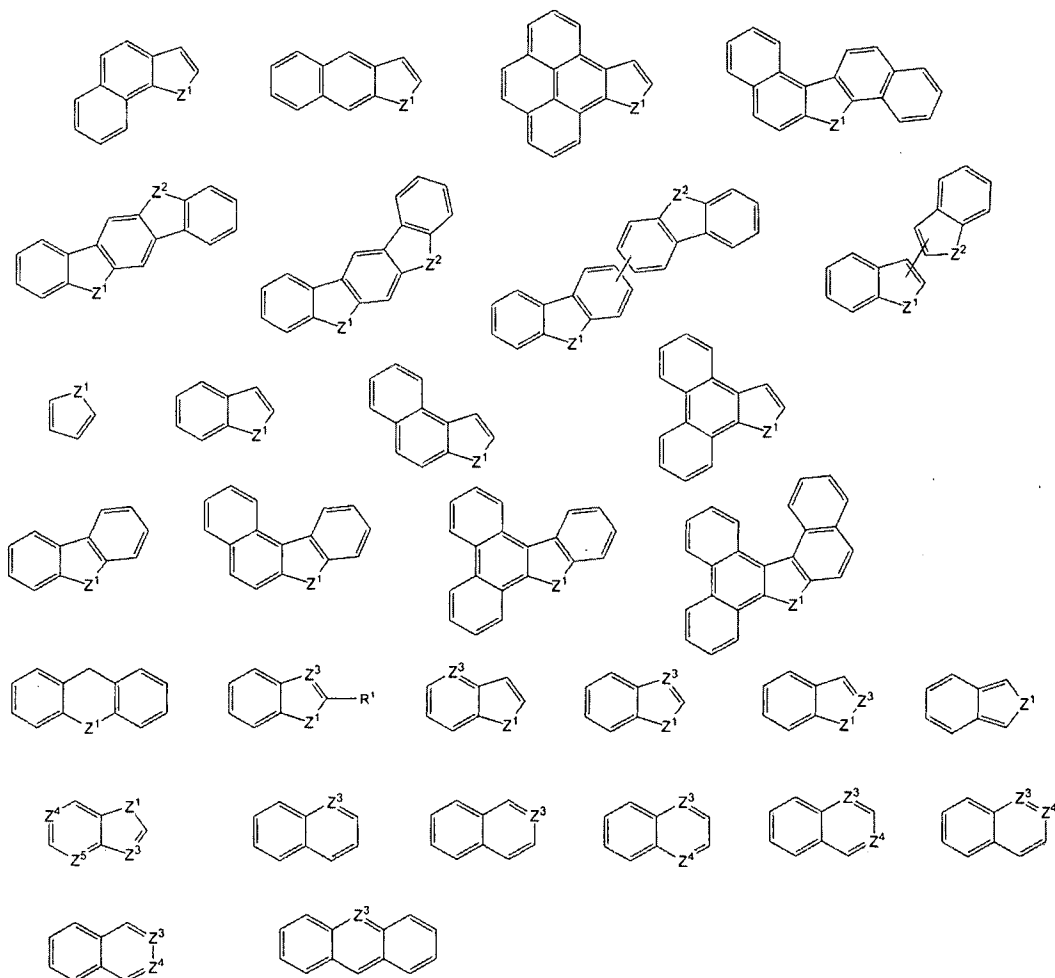
n^a 및 n^b 는 각각 독립적으로 1 내지 6인 정수이되, $n^a + n^b \leq (B^0 \text{가 가질 수 있는 최대 치환기 수})$ 를 만족한다.

【청구항 2】

제1항에서,

상기 화학식 1에서 상기 A¹은 하기 그룹 1에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나인 유기막 조성물:

[그룹 1]



상기 그룹 1에서,

Z¹ 및 Z²는 각각 독립적으로 NR⁰, O, S, Te 또는 Se이고,

Z³ 및 Z⁴는 N이고,

R⁰ 및 R¹은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 이들의 조합이다.

【청구항 3】

제1항에서,

상기 화학식 1에서 상기 A²는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 고리기인 유기막 조성물.

【청구항 4】

제3항에서,

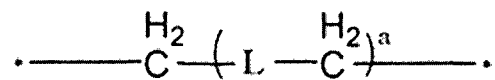
상기 화학식 1에서 상기 A²는 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로겐 원자, 할로겐 함유기, 또는 C1 내지 C30 알킬기에서 선택된 적어도 하나에 의해 치환된 다환 방향족 고리기인 유기막 조성물.

【청구항 5】

제1항에서,

상기 화학식 1에서 상기 A³은 하기 화학식 3으로 표현되는 유기막 조성물:

[화학식 3]



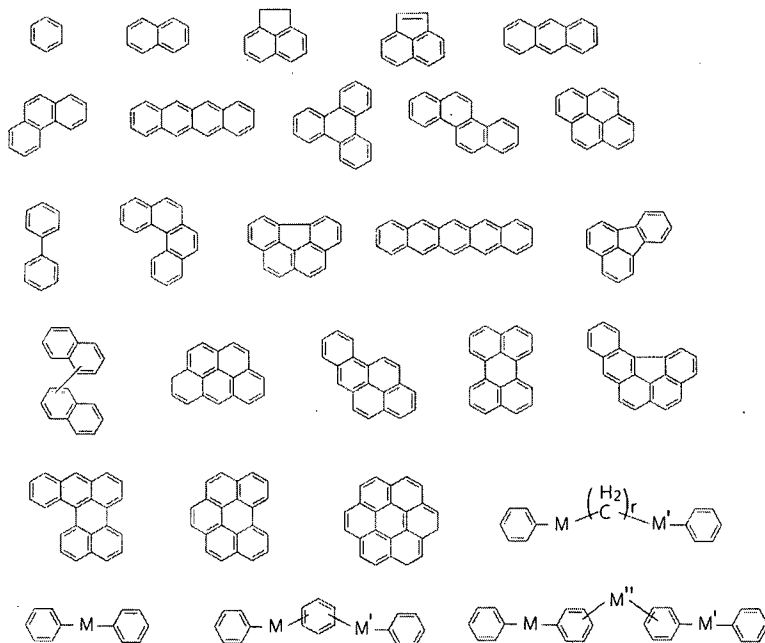
상기 화학식 3에서,

a는 0 또는 1이고,

L은 하기 그룹 2에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

*은 연결지점이다:

[그룹 2]



상기 그룹 2에서,

M, M' 및 M''는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, O, S, SO₂, CR^aR^b, NR^c, 또는 카르보닐이고, 여기서 R^a, R^b 및 R^c는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이고,

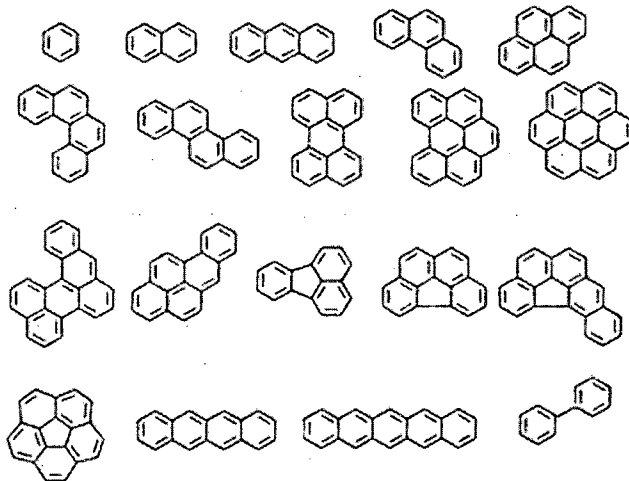
r은 0 내지 10인 정수이다.

【청구항 6】

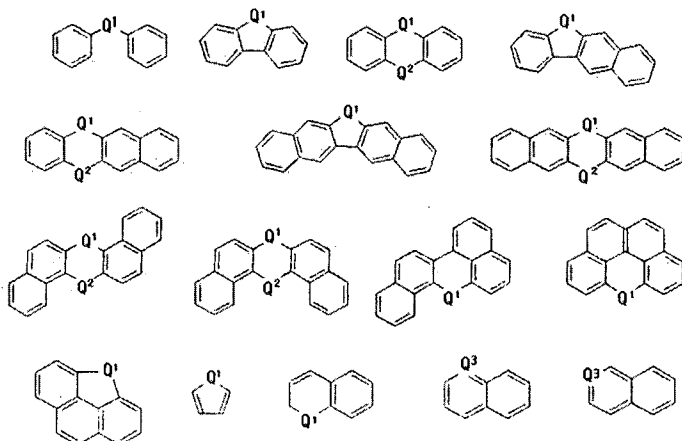
제1항에서,

상기 화학식 2에서 상기 고리기는 하기 그룹 3 내지 5에 나열된 화합물들 중 어느 하나인 유기막 조성물:

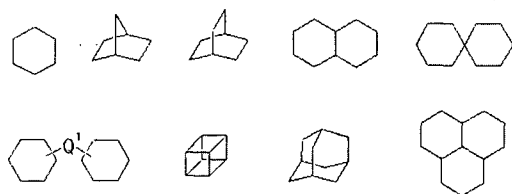
[그룹 3]



[그룹 4]



[그룹 5]



상기 그룹 4 및 5에서,

Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, C=O, NR^d , O, S, 또는 이들의 조합이며,

Q^3 은 N, CR^e 또는 이들의 조합이며,

상기 R^d 및 R^e 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기 또는 이들의 조합이다.

【청구항 7】

제1항에서,

상기 화학식 2에서, B^0 , B^a 및 B^b 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 고리기인 유기막 조성물.

【청구항 8】

제7항에서,

상기 화학식 2에서 B^0 , B^a 및 B^b 중 적어도 2개는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 고리기인 유기막 조성물.

【청구항 9】

제1항에서,

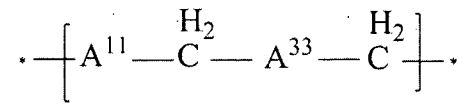
상기 화학식 2에서, $n^a + n^b$ 는 2 또는 3인 유기막 조성물.

【청구항 10】

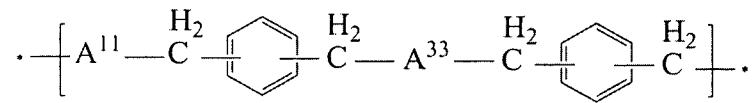
제1항에서,

상기 중합체는 하기 화학식 1-1 또는 1-2로 표현되는 구조단위를 포함하는 유기막 조성물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



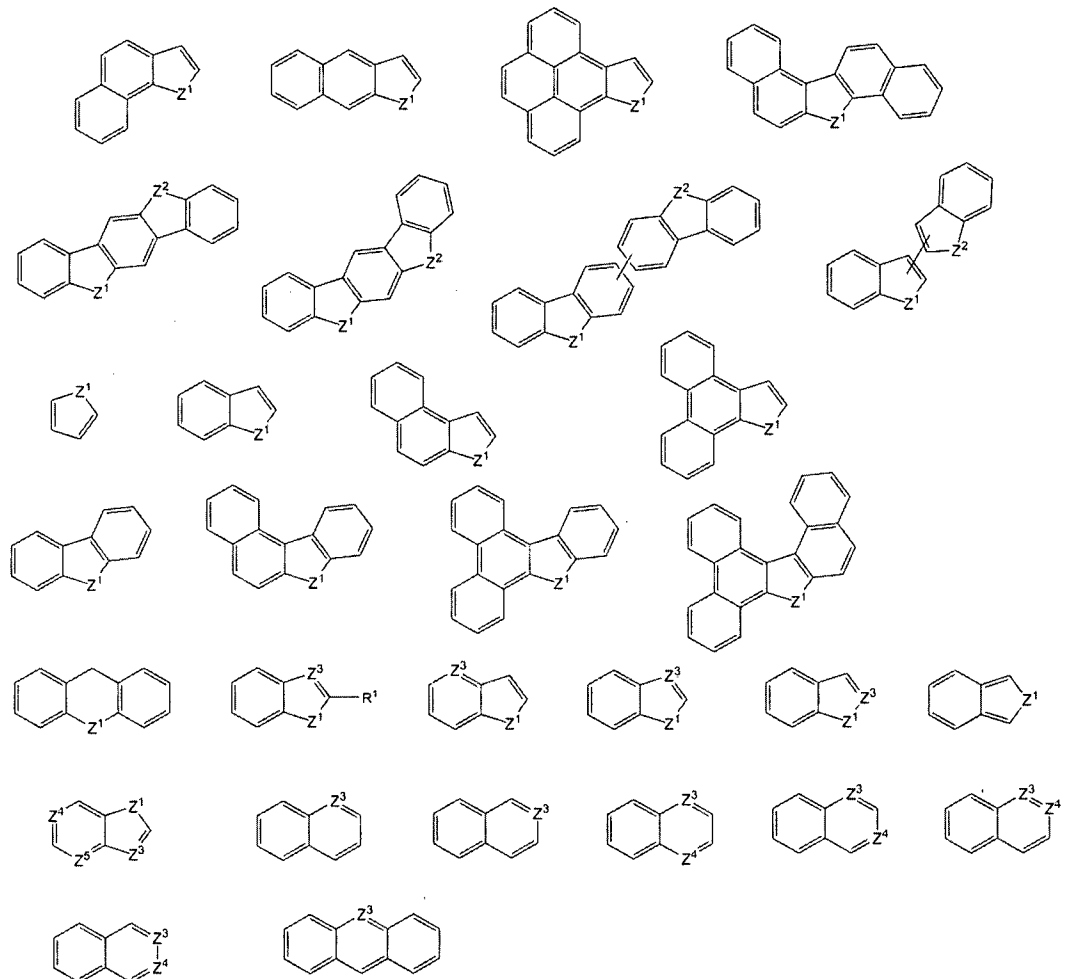
상기 화학식 1-1 및 1-2에서,

A^{11} 은 하기 그룹 1에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

A^{33} 은 하기 그룹 3에 나열된 치환 또는 비치환된 모이어티 중에서 선택된 어느 하나이고,

*은 연결지점이다:

[그룹 1]



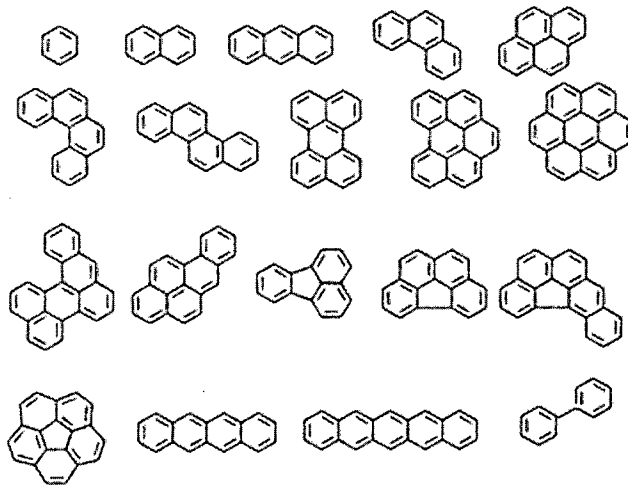
상기 그룹 1에서,

Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 NR^0 , O, S, Te 또는 Se이고,

Z^3 및 Z^4 는 이고,

R^0 및 R^1 은 각각 독립적으로 수소, 히드록시기, 메톡시기, 에톡시기, 할로겐 원자, 할로겐 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 또는 이들의 조합이다:

[그룹 3]

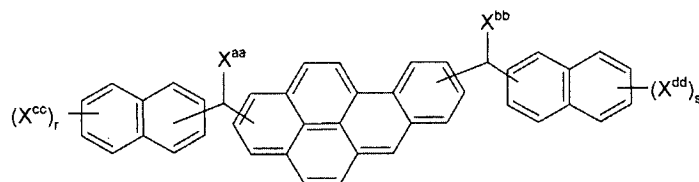


【청구항 11】

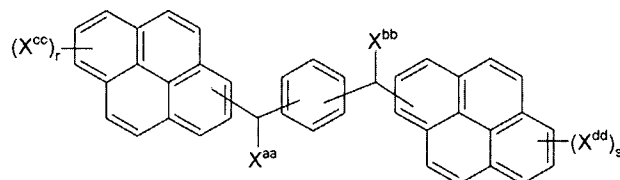
제1항에서,

상기 모노머는 하기 화학식 2-1 내지 2-7 중 어느 하나로 표현되는 유기막 조성물:

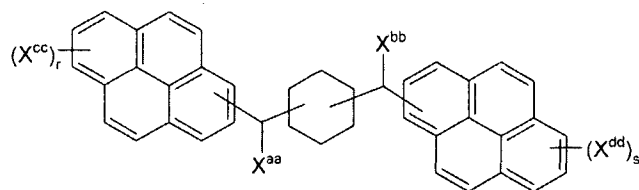
[화학식 2-1]



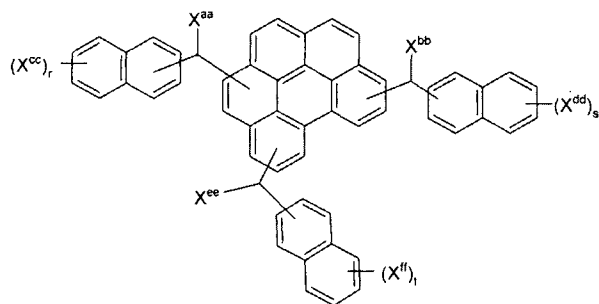
[화학식 2-2]



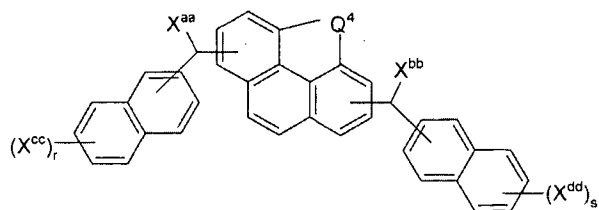
[화학식 2-3]



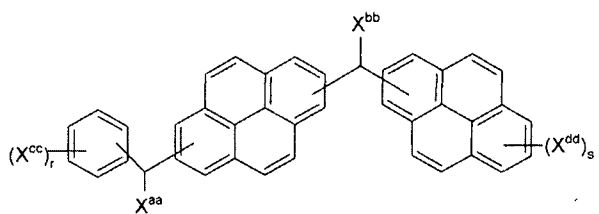
[화학식 2-4]



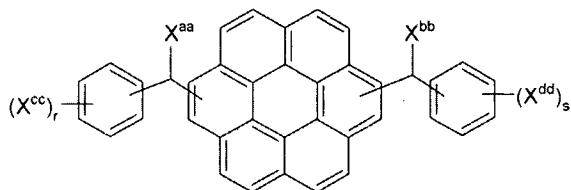
[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



상기 화학식 2-1 내지 2-7에서,

X^{aa} 내지 X^{ff} 는 각각 독립적으로 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 할로젠 원자, 할로젠 함유기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알콕시기 또는 이들의

조합이고,

r, s , 및 t 는 각각 독립적으로 0 내지 2인 정수이고,

Q^4 는 단일 결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 알키닐렌기, C=O, NR^a , 산소(O), 황(S) 또는 이들의 조합이며, 상기 R^a 는 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로겐 원자, 할로겐 함유기 또는 이들의 조합이다.

【청구항 12】

제1항에서,

상기 중합체의 중량평균분자량은 1,000 내지 200,000인 유기막 조성물.

【청구항 13】

제1항에서,

상기 모노머의 분자량은 200 내지 5,000인 유기막 조성물.

【청구항 14】

제1항에서,

상기 중합체 및 상기 모노머는 9:1 내지 1:9의 중량비로 포함되어 있는 유기막 조성물.

【청구항 15】

제1항에서,

상기 중합체 및 상기 모노머의 전체 함량은 상기 유기막 조성물의 총 함량에 대하여 0.1 중량% 내지 50 중량%인 유기막 조성물.

【청구항 16】

기판 위에 재료 층을 제공하는 단계,

상기 재료 층 위에 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 유기막 조성물을 적용하는 단계,

상기 유기막 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 방법.

【청구항 17】

제16항에서,

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

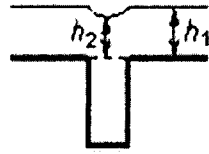
【청구항 18】

제16항에서,

상기 포토레지스트 층을 형성하는 단계 전에 바닥 반사 방지 층(BARC)을 형성하는 단계를 더 포함하는 패턴 형성 방법.

[Fig. 1]

[계산식 1]



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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/011760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i, G03F 7/09(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/11; G03F 7/26; G03F 7/09; G03F 1/00; G03F 7/004; C08L 65/00; C08G 61/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & STN (Registry, Caplus) & Google & Keywords: hardmask, pattern, lithography, heteroatom, polymer, monomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0001446 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 06 January 2015 See claims 1, 7, 9, 12, 13, 15; and paragraphs [0166], [0167], [0186]-[0190].	1-18
Y	KR 10-1572594 B1 (CHOI, Sang Jun) 27 November 2015 See claim 1; and paragraphs [0034]-[0036].	1-18
A	KR 10-2014-0085124 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 07 July 2014 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2012-0077466 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 July 2012 See the entire document.	1-18
A	KR 10-2010-0044111 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 29 April 2010 See the entire document.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 JANUARY 2017 (31.01.2017)

Date of mailing of the international search report

31 JANUARY 2017 (31.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/011760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0001446 A	06/01/2015	CN 104253024 A KR 10-1696197 B1 US 2015-0004531 A1	31/12/2014 13/01/2017 01/01/2015
KR 10-1572594 B1	27/11/2015	NONE	
KR 10-2014-0085124 A	07/07/2014	CN 103903962 A US 2014-0183701 A1 US 8952373 B2	02/07/2014 03/07/2014 10/02/2015
KR 10-2012-0077466 A	10/07/2012	CN 102540729 A CN 102540729 B US 2012-0168894 A1 US 8741540 B2	04/07/2012 08/01/2014 05/07/2012 03/06/2014
KR 10-2010-0044111 A	29/04/2010	JP 2010-122656 A JP 5336306 B2 TW 201030470 A TW 1414890 B US 2010-0099044 A1 US 2013-0184404 A1 US 8450048 B2 US 8652757 B2	03/06/2010 06/11/2013 16/08/2010 11/11/2013 22/04/2010 18/07/2013 28/05/2013 18/02/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G03F 7/11(2006.01)i, G03F 7/00(2006.01)i, G03F 7/09(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G03F 7/11; G03F 7/26; G03F 7/09; G03F 1/00; G03F 7/004; C08L 65/00; C08G 61/12 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & STN(Registry, Caplus) & Google & 키워드: 하드마스크, 패턴, 리소그래피, 헤테로원자, 중합체, 모노머																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2015-0001446 A (제일모직주식회사) 2015.01.06 청구항 1, 7, 9, 12, 13, 15; 및 단락 [0166], [0167], [0186]-[0190] 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-1572594 B1 (최상준) 2015.11.27 청구항 1; 및 단락 [0034]-[0036] 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0085124 A (제일모직주식회사) 2014.07.07 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2012-0077466 A (제일모직주식회사) 2012.07.10 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2010-0044111 A (신에쓰 가가꾸 고교 카부시끼가이샤) 2010.04.29 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	KR 10-2015-0001446 A (제일모직주식회사) 2015.01.06 청구항 1, 7, 9, 12, 13, 15; 및 단락 [0166], [0167], [0186]-[0190] 참조.	1-18	Y	KR 10-1572594 B1 (최상준) 2015.11.27 청구항 1; 및 단락 [0034]-[0036] 참조.	1-18	A	KR 10-2014-0085124 A (제일모직주식회사) 2014.07.07 전체 문헌 참조.	1-18	A	KR 10-2012-0077466 A (제일모직주식회사) 2012.07.10 전체 문헌 참조.	1-18	A	KR 10-2010-0044111 A (신에쓰 가가꾸 고교 카부시끼가이샤) 2010.04.29 전체 문헌 참조.	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	KR 10-2015-0001446 A (제일모직주식회사) 2015.01.06 청구항 1, 7, 9, 12, 13, 15; 및 단락 [0166], [0167], [0186]-[0190] 참조.	1-18																		
Y	KR 10-1572594 B1 (최상준) 2015.11.27 청구항 1; 및 단락 [0034]-[0036] 참조.	1-18																		
A	KR 10-2014-0085124 A (제일모직주식회사) 2014.07.07 전체 문헌 참조.	1-18																		
A	KR 10-2012-0077466 A (제일모직주식회사) 2012.07.10 전체 문헌 참조.	1-18																		
A	KR 10-2010-0044111 A (신에쓰 가가꾸 고교 카부시끼가이샤) 2010.04.29 전체 문헌 참조.	1-18																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2017년 01월 31일 (31.01.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 01월 31일 (31.01.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 조한솔 전화번호 +82-42-481-5580 																		

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/011760

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0001446 A	2015/01/06	CN 104253024 A KR 10-1696197 B1 US 2015-0004531 A1	2014/12/31 2017/01/13 2015/01/01
KR 10-1572594 B1	2015/11/27	없음	
KR 10-2014-0085124 A	2014/07/07	CN 103903962 A US 2014-0183701 A1 US 8952373 B2	2014/07/02 2014/07/03 2015/02/10
KR 10-2012-0077466 A	2012/07/10	CN 102540729 A CN 102540729 B US 2012-0168894 A1 US 8741540 B2	2012/07/04 2014/01/08 2012/07/05 2014/06/03
KR 10-2010-0044111 A	2010/04/29	JP 2010-122656 A JP 5336306 B2 TW 201030470 A TW I414890 B US 2010-0099044 A1 US 2013-0184404 A1 US 8450048 B2 US 8652757 B2	2010/06/03 2013/11/06 2010/08/16 2013/11/11 2010/04/22 2013/07/18 2013/05/28 2014/02/18