

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2010/151041 A2

PCT

(43) 국제공개일
2010년 12월 29일 (29.12.2010)

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/26 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/004069
- (22) 국제출원일: 2010년 6월 23일 (23.06.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0056352 2009년 6월 24일 (24.06.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 동진세미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) [KR/KR]; 인천 서구 가좌동 472-2, 404-253 Incheon (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이정열 (LEE, Jung-Youl) [KR/KR]; 경기도 안양시 만안구 안양 1동 97-3 진흥아파트 18동 401호, 430-011 Gyeonggi-Do (KR). 장유진 (JANG, Eu-Jean) [KR/KR]; 경기도 화성시 향남읍 상신리 동우빌라 8동 402호, 445-920 Gyeonggi-Do (KR). 이재우 (LEE, Jae-Woo) [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 상동 반달마을 1824동 1105호, 420-030 Gyeonggi-Do (KR). 김재현 (KIM, Jae-Hyun) [KR/KR]; 서울 서초구 서초 4동 삼풍아파트 2동 801호, 137-779 Seoul (KR).

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

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

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

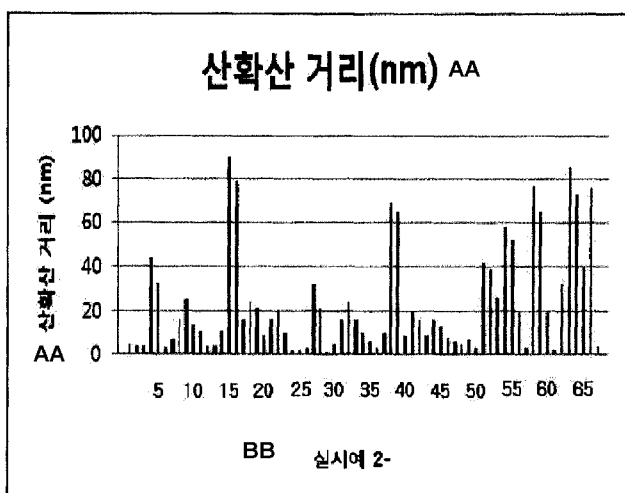
규칙 4.17에 의한 선언서:

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITION FOR A WATER-SOLUBLE COATING FILM

(54) 발명의 명칭: 수용성 코팅막용 조성물

[Fig. 1]



AA ... Acid diffusion length (nm)
BB ... Example 2-

(57) Abstract: Disclosed is a composition for a water-soluble coating film, which can adjust top-loss from photoresist films and patterns, and improve line edge roughness (LER). The composition for a water-soluble coating film comprises: 1 to 30 wt % of a water-soluble polymer; 0.1 to 300 weight parts of an acid compound selected from a group consisting of organic acid, inorganic acid, and a mixture thereof, with respect to 100 weight parts of the water-soluble polymer; 0.1 to 50 weight parts of an organic base, with respect to 100 weight parts of the water-soluble polymer; and the remainder being a solvent. The present invention diffuses acid by a heating process and forms a water-soluble coating film which is soluble in water or in a developer solution for enabling top-loss on photoresist films and patterns.

(57) 요약서: 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소 (top-loss) 조절 및 이를 이용한 라인 에지 러프니스 (line edge roughness: LER)의 개선이 가능한 수용성 코팅막용 조성물이 개시된다. 상기 수용성 코팅막용 조성물은, 수용성 고분자 1 내지 30 중량%; 상기 수용성 고분자 100 중량부에 대하여, 유기산, 무기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산 화합물 0.1 내지 300 중량부; 상기 수용성 고분자 100 중량부에 대하여, 유기염기 0.1 내지 50 중량부; 및 나머지 용매를 포함하며, 포토레지스트막 및 패턴 상에, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 수용성 코팅막을 형성하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께를 감소시키기 위한 것이다.

수 있는 수용성 코팅막을 형성하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께를 감소시키기 위한 것이다.



-
- 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에
관한 선언 (규칙 4.17(ii))
- 공개:**
- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 수용성 코팅막용 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 수용성 코팅막용 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss) 조절 및 이를 이용한 라인 엣지 러프니스(line edge roughness: LER)의 개선이 가능한 수용성 코팅막용 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 반도체 소자의 집적도(integration degree)가 증가함에 따라, 80nm 이하의 선폭을 가지는 초미세 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 포토리쓰그래피 공정(photolithography process)이 요구되고 있다. 통상의 포토리쓰그래피 공정에 있어서, 집적 회로의 제조에 사용되는 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상부에, 감광성 고분자 및 용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 코팅하고, 이를 가열(bake)하여 용매를 증발시킴으로써, 얇은 필름 형태의 포토레지스트막을 형성한다. 다음으로, 노광원으로부터 소정 패턴의 빛을 조사하여, 노광원의 패턴에 따라 포토레지스트막을 노광시키면, 노광된 영역에서 감광성 고분자의 화학적 물성이 변화한다. 이와 같은 노광에 사용되는 광으로는, 가시광선, 자외선(UV), 전자빔(electron beam), X-레이 등을 예시할 수 있다. 상기 노광 후, 노광된 포토레지스트막을 현상액(developer solution)으로 처리하여, 노광 또는 노광되지 않은 포토레지스트막 부분을 선택적으로 용해시켜 제거함으로써, 포토레지스트 패턴을 형성한다.
- [4]
- [5] 이와 같은 포토리쓰그래피 공정에 있어서, 포토레지스트 패턴의 해상도(resolution)를 증가시키기 위한, 다양한 기술이 개발되고 있으며, 자가정렬 이중 패터닝 기술(self-aligned double patterning technology: SaDPT)을 예로 들 수 있다. 상기 자가정렬 이중 패터닝 기술은, 제1 포토레지스트 패턴 상에 경계층(CAP)을 형성하고, 그 위에 제2 포토레지스트막을 형성한 다음, 상기 경계층을 제거함으로써 제2 포토레지스트 패턴을 형성하고, 포토레지스트 패턴의 해상도(resolution)를 증가시키는 것이다. 그러나, 상기 방법은 경계층을 제거하기 위한 테트라메틸암모늄하이드록사이드(tetramethyl ammonium hydroxide: TMAH) 등의 현상액이 제2 포토레지스트막을 녹이지 못하기 때문에, 경계층 상부에 제2 포토레지스트막이 존재할 경우, 상기 공정이 원활하게 이루어지지 않는다.
- [6]
- [7] 따라서, 상기 경계층 상부에 존재하는 포토레지스트막 및 패턴 스페이스(space)

부분의 찌꺼기(scum) 등을 제거 또는 감소시킬 수 있고, 통상의 포토레지스트 패턴에서의 포토레지스트 패턴의 라인 엣지 러프니스(line edge roughness: LER) 및 라인 위드쓰 러프니스(line width roughness: LWR)를 개선이 가능한 물질의 개발을 필요로 하게 되었다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 따라서, 본 발명의 목적은, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고, 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 코팅막을 사용하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss)를 조절할 수 있는 수용성 코팅막용 조성물을 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은, 포토레지스트 패턴의 라인 엣지 러프니스(line edge roughness: LER)를 개선할 수 있는 수용성 코팅막용 조성물을 제공하는 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 수용성 고분자 1 내지 30중량%; 상기 수용성 고분자 100중량부에 대하여, 유기산, 무기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산 화합물 0.1 내지 300중량부; 상기 수용성 고분자 100중량부에 대하여, 유기염기 0.1 내지 50중량부; 및 나머지 용매를 포함하며, 포토레지스트막 및 패턴 상에, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 수용성 코팅막을 형성하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께를 감소시키기 위한 것인, 수용성 코팅막용 조성물을 제공한다.

[13]

발명의 효과

[14] 본 발명에 따른 수용성 코팅막용 조성물은, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고, 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 코팅막을 사용하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss)를 조절할 수 있는 것으로, 수용성 코팅막을 포토레지스트 패턴에 형성시킬 경우, 가열을 통하여, 포토레지스트 패턴의 라인 엣지 러프니스(line edge roughness: LER) 및 라인 위드쓰 러프니스(line width roughness: LWR)를 개선할 수 있다. 또한, 이중 패터닝 기술(double patterning technology: DPT)에서, 제2 포토레지스트 패턴을 형성하기 위해, 제1 포토레지스트 패턴 상에 형성시킨 경계층(CAP)을 제거하기 위한 테트라메틸암모늄하이드록사이드(tetramethyl ammonium hydroxide: TMAH) 등의 현상액이 녹이지 못하는, 경계층 상부에 형성된 제2 포토레지스트막 상부(top) 및 패턴 스페이스(space) 부분의 찌꺼기(scum) 등을 제거할 수 있어, 자가정렬 이중 패터닝 기술(self-aligned double patterning technology: SaDPT) 등의 DPT 공정에 유용하다.

[15]

도면의 간단한 설명

[16] 도 1은, 실시예 2-1 내지 2-67에 따른 수용성 코팅막에 의한 산확산 거리(nm)를 나타낸 그래프.

[17] 도 2는, 실시예 3-1 내지 3-23 및 비교예 2에 따른, 포토레지스트 패턴의 라인 엣지 러프니스(LER) 감소량(nm)을 나타낸 그래프.

[18]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[19] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[20] 본 발명에 따른 수용성 코팅막용 조성물은, 포토레지스트막 및 패턴 상에, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 수용성 코팅막을 형성하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss) 조절 및 이를 이용한 라인 에지 러프니스(line edge roughness: LER)의 개선이 가능한 것으로서, 수용성 고분자, 유기산, 무기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산 화합물, 유기염기 및 용매를 포함한다.

[21]

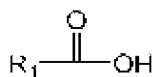
[22] 본 발명에 사용되는 수용성 고분자는, 코팅막 형성이 가능하며, 수용성을 갖는 고분자로서, 예를 들어, 수용성을 갖는 통상의 아크릴계 중합체, 비닐계 중합체, 셀룰로오스계 유도체, 알킬렌계 중합체, 글리콜계 중합체, 우레아계 중합체, 멜라민계 중합체, 에폭시계 중합체, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 수용성 아크릴계 중합체 또는 비닐계 중합체를 사용할 수 있다. 상기 수용성 고분자의 구체적인 예로는, 폴리아크릴산(polyacrylic acid: PAA), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol: PVA), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone: PVP), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol: PEG), 폴리우레탄(polyurethane: PU) 등을 예시할 수 있다.

[23] 상기 수용성 코팅막용 조성물 내의 상기 수용성 고분자의 함량은 1 내지 30중량%, 바람직하게는 3 내지 10중량%이다. 상기 수용성 고분자의 함량이 1중량% 미만이면, 코팅막 형성이 어려워질 우려가 있고, 30중량%를 초과하면, 가열 시 산 확산이 어려워지거나, 수용성 코팅막 제거 시, 제거가 어려워질 우려가 있다.

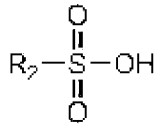
[24]

[25] 본 발명에 사용되는 산 화합물은, 가열 시 코팅막으로부터 포토레지스트막 및 패턴 등으로 산 확산이 가능한 것으로서, 통상의 유기산, 무기산 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 하기 화학식 1 및/또는 화학식 2로 표시되는 유기산(카르복실산, 술폰산)을 사용할 수 있다.

[26] 화학식 1

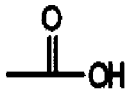


[27] 화학식 2

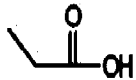


[28] 상기 화학식 1 및 2에서, 상기 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 13의 선형 또는 분지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 15, 바람직하게는 5 내지 14의 환형 알킬기 또는 아릴기이며, 예를 들어, 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 페닐기, 헥실기, 사이클로 헥실기, 톨루엔기, 벤질기, 4-메틸 사이클로 헥실기, 자일렌기, 나프탈렌기, 아다만탄기, 캄포기, 메틸아다만탄기, (1-사이클로헥톡시-에톡시)-벤젠기, 벤젠 에스테르기, 트리플루오로 메틸기, 노나플로오로 부틸기 등을 예시할 수 있다.

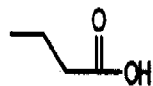
[29] 상기 산 화합물의 대표적인 예로는,



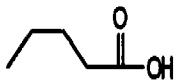
(화학식 1a),



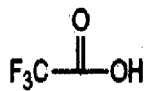
(화학식 1b),



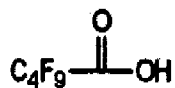
(화학식 1c),



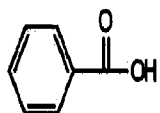
(화학식 1d),



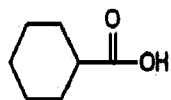
(화학식 1e),



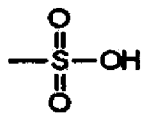
(화학식 1f),



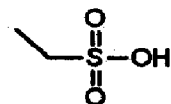
(화학식 1g),



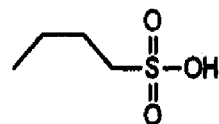
(화학식 1h),



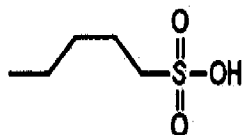
(화학식 2a),



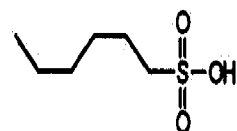
(화학식 2b),



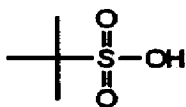
(화학식 2c),



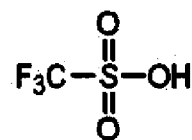
(화학식 2d),



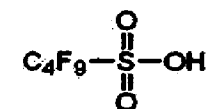
(화학식 2e),



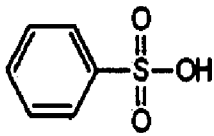
(화학식 2f),



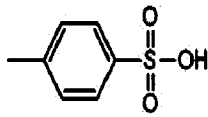
(화학식 2g),



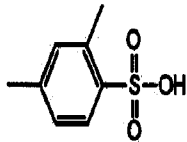
(화학식 2h),



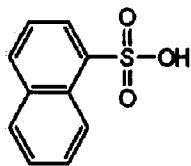
(화학식 2i),



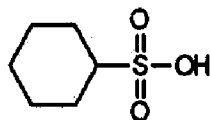
(화학식 2j),



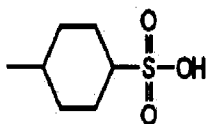
(화학식 2k),



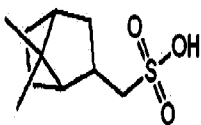
(화학식 2l),



(화학식 2m),



(화학식 2n),



(화학식 2o) 등을 예시할 수 있다.

[30]

[31]

상기 산 화합물의 함량은, 상기 수용성 고분자 100중량부에 대하여, 0.1 내지 300중량부, 바람직하게는 1 내지 200중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 100중량부, 가장 바람직하게는 10 내지 50중량부이다. 상기 산 화합물의 함량이 너무 적으면, 하부막질(포토레지스트막/패턴)로의 산 확산이 용이하지 않아 두께

감소(top-loss) 효과를 유발하지 못할 우려가 있으며, 너무 많으면, 산에 의하여 하부막질의 산 확산 길이가 길어져 두께 감소(top-loss)량이 커짐으로 인하여 패턴의 형상이 불량해질 우려가 있다.

[32]

[33] 본 발명에 사용되는 유기염기는, 상기 산 화합물에 의한 산 확산을 조절하기 위하여 첨가하는 것으로서, 통상의 유기염기를 사용할 수 있으며, 바람직하게는, 유기아민 등 질소를 포함하며, 탄소 및/또는 산소로 이루어진 유기염기, 더욱 바람직하게는, 모노에탄올아민(monoethanolamine: MEOA), 디에탄올아민(diethanolamine: DEOA), 트리에탄올아민(triethanolamine: TEOA), 트리에틸아민(triethylamine: TEA), 트리프로필아민(triprophylamine: TPA), 트리펜틸아민(tripenthylamine: TPeA), 디이소프로필아닐린(di-isoprophyl aniline: DIPAn), 이들의 화합물 등을 사용할 수 있다.

[34]

[35] 상기 유기염기의 함량은, 상기 수용성 고분자 100중량부에 대하여, 0.1 내지 50중량부, 바람직하게는 0.5 내지 30중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 10중량부이다. 상기 유기염기의 함량이 너무 많으면, 산에 의하여 하부막질의 산 확산 길이가 길어져 두께 감소(top-loss)량이 커짐으로 인하여 패턴의 형상이 불량해질 우려가 있고, 너무 적으면, 하부막질로의 산 확산이 용이하지 않아 두께 감소(top-loss) 효과를 유발하지 못할 우려가 있다.

[36]

[37] 본 발명에 사용되는 용매는, 도포 및 코팅막 형성 시, 포토레지스트막 및 패턴에 영향을 미치지 않는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 탈이온수, 탄소수 1 내지 10의 저급 알코올 및 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

[38]

[39] 본 발명에 따른 수용성 코팅막용 조성물은, 필요에 따라, 코팅막의 균일성을 증가시키기 위하여 통상의 계면활성제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 수용성의 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제 또는 양쪽성 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 알킬벤젠술포산염계 계면활성제, 고급아민할로겐화물, 제사암모늄염계 계면활성제, 알킬피리디늄염계 계면활성제, 아미노산계 계면활성제, 술폰이미드계 계면활성제 등을 사용할 수 있다. 상기 계면활성제의 함량은, 전체 수용성 코팅막용 조성물 100중량부에 대하여, 0.01 내지 2중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1중량부이다. 상기 계면활성제의 함량이 전체 수용성 코팅막용 조성물 100중량부에 대하여, 0.01중량부 미만이면, 코팅막 형성 시 코팅막의 균일성이 저하될 우려가 있으며, 2중량부를 초과하면, 코팅막을 물 또는 현상액으로 제거하는 과정에서 필름(코팅막)의 손실이 많아지게 되어 효과적으로 1차 패턴에 코팅막 형성을 하지 못한다.

[40]

- [41] 본 발명에 따른 수용성 코팅막용 조성물에 의해 형성된 수용성 코팅막은, 코팅막 두께 및 상기 조성물의 함량을 조절하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss) 조절 및 이를 이용한 라인 엣지 러프니스(line edge roughness: LER)의 개선이 가능하다. 상기 수용성 코팅막은, 예를 들어, 두께를 감소시키거나 라인 엣지 러프니스를 개선하고자 하는 포토레지스트막 또는 패턴 상에 도포, 스핀 코팅 등의 방법으로 통상 0.1 내지 30nm의 두께로 형성시킬 수 있으며, 통상 50 내지 150°C의 온도로 소프트 베이킹하여, 코팅막으로부터 포토레지스트막 또는 패턴으로 산을 확산시켜, 포토레지스트막 또는 패턴의 현상이 가능하도록 함으로써, 통상 1 내지 150nm 두께의 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss) 및 이를 이용한 라인 엣지 러프니스(line edge roughness: LER)의 개선이 가능한 것이다. 또한, 이중 패터닝 기술(double patterning technology: DPT)에서, 포토레지스트막 상부(top) 및 패턴 스페이스(space) 부분의 찌꺼기(scum)를 제거할 수 있는 것이다. 예를 들어, 제2 포토레지스트막 상부에 상기 수용성 코팅막을 형성하고 가열하여 두께 감소(top-loss)를 유발함으로써, 제2 포토레지스트 패턴 형성 시, 제1 포토레지스트 패턴 상에 형성시킨 경계층(CAP)을 제거하기 위한 테트라메틸암모늄하이드록사이드(tetramethyl ammonium hydroxide: TMAH) 등의 현상액이 녹이지 못하는, 경계층 상부에 형성된 제2 포토레지스트막 상부(top) 및 패턴 스페이스(space) 부분의 찌꺼기(scum) 등을 제거할 수 있어, 자가정렬 이중 패터닝 기술(self-aligned double patterning technology: SaDPT) 등의 DPT 공정에 유용하다(배경 기술 참조).

[42]

발명의 실시를 위한 형태

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

[44]

[45] [실시예 1-1 내지 1-67] 수용성 코팅막용 조성물의 제조

- [46] 하기 표 1에 따른, 수용성 고분자, 산 화합물, 유기염기, 용매 및 수용성 계면활성제인 술폰 이미드(sulfone imide, 제조사: TCI) 0.05g을 혼합하여, 상기 용매에 완전히 용해시킨 후, 0.2 μ m의 디스크 필터로 여과하여 수용성 코팅막용 조성물을 제조하였다.

[47] 표 1

	수용성 고분자		산 화합물		유기염기		용매	
	고분자	사용량	화합식	사용량	화합물	사용량	탈이온수	저급 알코올
실시예 1-1	PAA	8.0 g	1a	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-2	PAA	8.0 g	1b	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-3	PAA	8.0 g	1c	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-4	PAA	8.0 g	1d	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-5	PAA	8.0 g	1e	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-6	PAA	8.0 g	1f	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-7	PAA	8.0 g	1g	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-8	PAA	8.0 g	1h	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-9	PAA	8.0 g	2a	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-10	PAA	8.0 g	2b	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-11	PAA	8.0 g	2c	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-12	PAA	8.0 g	2d	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-13	PAA	8.0 g	2e	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-14	PAA	8.0 g	2f	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-15	PAA	8.0 g	2g	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-16	PAA	8.0 g	2h	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-17	PAA	8.0 g	2i	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-18	PAA	8.0 g	2j	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-19	PAA	8.0 g	2k	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-20	PAA	8.0 g	2l	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-21	PAA	8.0 g	2m	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-22	PAA	8.0 g	2n	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-23	PAA	8.0 g	2o	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-24	PVP	8.0 g	1a	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-25	PVP	8.0 g	1b	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-26	PVP	8.0 g	1c	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-27	PVP	8.0 g	1d	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-28	PVP	8.0 g	1e	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-

실시예 1-29	PVP	8.0 g	1f	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-30	PVP	8.0 g	1g	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-31	PVP	8.0 g	1h	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-32	PVP	8.0 g	2a	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-33	PVP	8.0 g	2b	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-34	PVP	8.0 g	2c	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-35	PVP	8.0 g	2d	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-36	PVP	8.0 g	2e	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-37	PVP	8.0 g	2f	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-38	PVP	8.0 g	2g	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-39	PVP	8.0 g	2h	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-40	PVP	8.0 g	2i	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-41	PVP	8.0 g	2j	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-42	PVP	8.0 g	2k	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-43	PVP	8.0 g	2l	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-44	PVP	8.0 g	2m	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-45	PVP	8.0 g	2n	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-46	PVP	8.0 g	2o	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-47	PVA	8.0 g	1a	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-48	PVA	8.0 g	1b	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-49	PVA	8.0 g	1c	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-50	PVA	8.0 g	1d	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-51	PVA	8.0 g	1e	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-52	PVA	8.0 g	1f	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-53	PVA	8.0 g	2a	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-54	PVA	8.0 g	2g	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-55	PVA	8.0 g	2h	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-56	PVA	8.0 g	2j	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-57	PVA	8.0 g	2o	0.8g	TEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-58	PAA	8.0 g	2g	0.8g	MEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-59	PAA	8.0 g	2h	0.8g	MEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-60	PAA	8.0 g	2j	0.8g	MEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-61	PAA	8.0 g	2o	0.8g	MEOA	0.2g	91g	-
실시예 1-62	PAA	8.0 g	1e	0.8g	TEA	0.2g	91g	-
실시예 1-63	PAA	8.0 g	2g	0.8g	TEA	0.2g	91g	-
실시예 1-64	PAA	8.0 g	2j	0.8g	TEA	0.2g	91g	-
실시예 1-65	PAA	8.0 g	1e	0.8g	TEOA	0.2g	80g	IPA 11g
실시예 1-66	PAA	8.0 g	2g	0.8g	TEOA	0.2g	80g	IPA 11g
실시예 1-67	PAA	8.0 g	2j	0.8g	TEOA	0.2g	80g	IPA 11g

[49] (PAA: 폴리아크릴산, PVP: 폴리비닐피롤리돈, PVA: 폴리비닐알콜, TEOA:

트리에탄올아민, MEOA: 모노에탄올아민, TEA: 트리에탄올아민, IPA: 이소프로필알콜)

[50]

[51] [실시예 2-1 내지 2-67 및 비교예 1] 수용성 코팅막 형성 및 포토레지스트막의 탑 로스(top-loss) 평가

[52] 웨이퍼 피식각층 상부에 200nm의 두께로 DHA-3606(ArF 포토레지스트 조성물, 제조사: (주)동진세미켐)을 코팅하여 포토레지스트막(ArF 포토레지스트)을 형성하였다. 상기 포토레지스트막 상부에, 상기 실시예 1-1 내지 1-67에서 제조한 수용성 코팅막용 조성물을 스핀 코팅하여 200nm 두께의 수용성 코팅막(산을 포함하는 박막)을 형성시킨 후, 110°C의 오븐 또는 열판에서 90초 동안 소프트 열처리(soft bake)를 하고, 가열된 웨이퍼를 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(tetramethyl ammonium hydroxide: TMAH) 수용액에 60초 동안 침지하여 현상함으로써, 상기 ArF 포토레지스트막에 두께 감소(탑 로스, top-loss)를 발생시켰다. 비교예 1의 경우, 상기 포토레지스트막의 상부에 수용성 코팅막을 형성시키지 않고, 2.38중량% TMAH 수용액에 60초 동안 침지하여 현상하였다. 상기 포토레지스트막의 두께 감소(top-loss, 산화산 거리)를 조사하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 도 1에 각각의(실시예 2-1 내지 2-67) 수용성 코팅막에 의한 산화산 거리(두께 감소, top-loss)를 그래프로 표시하여 나타내었다.

[53] 표 2

구분	포토리저스트막 초기 두께 (nm)	수용성 코팅막 형성 후 두께 (nm)	현상 후 포토리저스트막 두께 (nm)	산확산 거리 (nm)
실시예 2-1	200	400	195	5
실시예 2-2	200	398	196	4
실시예 2-3	200	394	196	4
실시예 2-4	200	396	156	44
실시예 2-5	200	382	168	32
실시예 2-6	200	399	197	3
실시예 2-7	200	356	193	7
실시예 2-8	200	376	184	16
실시예 2-9	200	388	175	25
실시예 2-10	200	392	186	14
실시예 2-11	200	408	189	11
실시예 2-12	200	416	196	4
실시예 2-13	200	359	196	4
실시예 2-14	200	367	189	11
실시예 2-15	200	395	110	90
실시예 2-16	200	359	121	79
실시예 2-17	200	390	184	16
실시예 2-18	200	385	176	24
실시예 2-19	200	402	179	21
실시예 2-20	200	395	191	9
실시예 2-21	200	362	184	16
실시예 2-22	200	398	180	20
실시예 2-23	200	312	190	10
실시예 2-24	200	400	198	2
실시예 2-25	200	398	198	2
실시예 2-26	200	394	197	3
실시예 2-27	200	396	168	32
실시예 2-28	200	382	179	21
실시예 2-29	200	399	199	1
실시예 2-30	200	356	195	5
실시예 2-31	200	376	184	16
실시예 2-32	200	388	176	24
실시예 2-33	200	392	184	16
실시예 2-34	200	408	190	10
실시예 2-35	200	416	194	6
실시예 2-36	200	359	197	3
실시예 2-37	200	367	190	10
실시예 2-38	200	395	131	69
실시예 2-39	200	359	135	65
실시예 2-40	200	390	191	9
실시예 2-41	200	385	181	19
실시예 2-42	200	402	184	16
실시예 2-43	200	395	191	9
실시예 2-44	200	362	184	16
실시예 2-45	200	398	187	13
실시예 2-46	200	312	192	8
실시예 2-47	200	400	194	6
실시예 2-48	200	398	195	5

실시예 2-49	200	394	193	7
실시예 2-50	200	396	197	3
실시예 2-51	200	382	158	42
실시예 2-52	200	399	161	39
실시예 2-53	200	388	174	26
실시예 2-54	200	402	142	58
실시예 2-55	200	359	148	52
실시예 2-56	200	385	181	19
실시예 2-57	200	312	197	3
실시예 2-58	200	402	123	77
실시예 2-59	200	359	135	65
실시예 2-60	200	385	181	19
실시예 2-61	200	312	198	2
실시예 2-62	200	382	168	32
실시예 2-63	200	402	115	85
실시예 2-64	200	385	127	73
실시예 2-65	200	382	160	40
실시예 2-66	200	402	124	76
실시예 2-67	200	385	196	4
비교예 1	200	-	200	0

[55] [실시예 3-1 내지 3-23 및 비교예 2] 수용성 코팅막 형성 및 포토레지스트 패턴의 라인 엣지 러프니스 감소량 평가

[56] 웨이퍼 피식각층 상부에 200nm의 두께로 DHA-3606(ArF 포토레지스트, 제조사: (주)동진세미켐)을 코팅하여 포토레지스트막을 형성하였다. 상기 포토레지스트 막에 개구수가 0.85인 노광기(ASML 1200, 제조사: ASML)를 이용하여 70nm 라인 앤드 스페이스(line and space: L/S) 라인을 형성 한 후, 상기 실시예 1-1 내지 1-23에서 제조한 수용성 코팅막 조성물을 200nm의 두께로 상기 포토레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상부에 스펀 코팅하여 수용성 코팅막을 형성시킨 후, 90°C의 오븐 또는 열판에서 90초 동안 소프트 열처리를 하고, 가열된 웨이퍼를 2.38중량% TMAH 수용액에 60초 동안 침지하여 현상함으로써, 패턴의 라인 엣지 러프니스(LER)를 감소(개선) 시켰다. 비교예 2의 경우, 상기 포토레지스트 패턴 상에 수용성 코팅막을 형성시키지 않고, 2.38중량% TMAH 수용액에 60초 동안 침지하여 현상하였다. 상기 포토레지스트 패턴의 라인 CD(critical dimension, 선폭)를 변화량 및 LER 감소량을 측정하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 도 2에 포토레지스트 패턴(실시예 3-1 내지 3-23 및 비교예 2)의 LER 감소량(nm)을 그래프로 표시하여 나타내었다.

[57] 표 3

	수용성 코팅막 형성 전 패턴		수용성 코팅막 형성 후 패턴		라인 CD 변화량(nm)	LER 감소량(nm)	LER 감소율
	라인 CD(nm)	LER(nm)	라인 CD(nm)	LER(nm)			
실시예 3-1	70	6.3	68	3.6	2	2.7	43%
실시예 3-2	70	6.3	68	3.7	2	2.6	41%
실시예 3-3	70	6.3	67	3.9	3	2.4	38%
실시예 3-4	70	6.3	51	2.9	19	3.4	54%
실시예 3-5	70	6.3	53	2.4	17	3.9	62%
실시예 3-6	70	6.3	69	4.8	1	1.5	24%
실시예 3-7	70	6.3	68	5.4	2	0.9	14%
실시예 3-8	70	6.3	67	4.6	3	1.7	27%
실시예 3-9	70	6.3	65	2.8	5	3.5	56%
실시예 3-10	70	6.3	67	3.6	3	2.7	43%
실시예 3-11	70	6.3	67	3.9	3	2.4	38%
실시예 3-12	70	6.3	68	4.5	2	1.8	29%
실시예 3-13	70	6.3	69	5.1	1	1.2	19%
실시예 3-14	70	6.3	67	3.7	3	2.6	41%
실시예 3-15	70	6.3	36	4.9	34	1.4	22%
실시예 3-16	70	6.3	38	5.1	32	1.2	19%
실시예 3-17	70	6.3	67	3.4	3	2.9	46%
실시예 3-18	70	6.3	68	3.8	2	2.5	40%
실시예 3-19	70	6.3	67	3.9	3	2.4	38%
실시예 3-20	70	6.3	69	3.7	1	2.6	41%
실시예 3-21	70	6.3	68	3.9	2	2.4	38%
실시예 3-22	70	6.3	67	3.7	3	2.6	41%
실시예 3-23	70	6.3	69	3.9	1	2.4	38%
비교예 2	70	6.3	70	6.3	0	0	0%

[58] 상기 표 2 및 3으로부터, 본 발명에 따른 수용성 코팅막 조성물은, 통상적인 포토레지스트막 또는 패턴에 도포하여 코팅막을 형성시킬 수 있으며, 소프트 베이크 및 현상을 수행함으로써, 탑 로스(top-loss)의 유발 및 이를 이용한 LER을 개선할 수 있음을 알 수 있고, 산 화합물의 선택 등을 통하여, 탑 로스(top-loss) 및 LER의 감소량을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 상기 결과들로부터, 상기 수용성 코팅막 조성물을 사용할 경우, 간단한 방법으로 자가정렬 이중 패터닝 기술(self-aligned double patterning technology: SaDPT) 등의 DPT 공정을 효과적으로 수행할 수 있음을 알 수 있다.

[59]

산업상 이용가능성

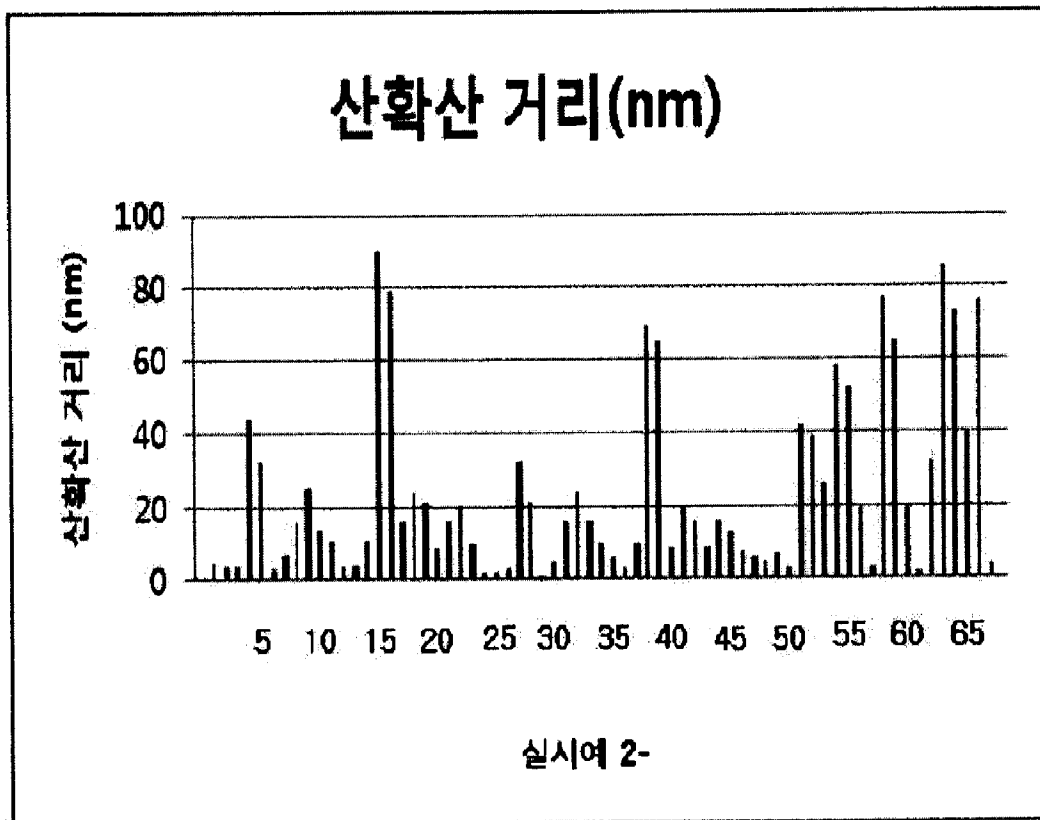
[60] 본 발명에 따른 수용성 코팅막용 조성물은, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고, 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 코팅막을 사용하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께 감소(top-loss)를 조절할 수 있는 것으로서, 자가정렬 이중 패터닝 기술(self-aligned double patterning technology: SaDPT) 등의 이중 패터닝 기술(double patterning technology: DPT)에 유용하다.

청구범위

- [청구항 1] 수용성 고분자 1 내지 30중량%;
 상기 수용성 고분자 100중량부에 대하여, 유기산, 무기산 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 산 화합물 0.1 내지 300중량부;
 상기 수용성 고분자 100중량부에 대하여, 유기염기 0.1 내지 50중량부; 및
 나머지 용매를 포함하며,
 포토레지스트막 및 패턴 상에, 가열 공정에 의해 산을 확산시키고 물 또는 현상액에 녹을 수 있는 수용성 코팅막을 형성하여, 포토레지스트막 및 패턴의 두께를 감소시키기 위한 것인, 수용성 코팅막용 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 수용성 고분자는, 수용성을 갖는, 아크릴계 중합체, 비닐계 중합체, 셀룰로오스계 유도체, 알킬렌계 중합체, 글리콜계 중합체, 우레아계 중합체, 멜라민계 중합체, 에폭시계 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 수용성 코팅막용 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 산 화합물은, 가열에 의해 코팅막으로부터 포토레지스트막 또는 패턴으로 산을 확산시킬 수 있는 것이며, 하기 화학식 1 및/또는 화학식 2로 표시되는 유기산인 것인 수용성 코팅막용 조성물.
- [화학식 1]
- $$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{OH}$$
- [화학식 2]
- $$\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}-\text{OH}$$
- 상기 화학식 1 및 2에서, 상기 R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 15의 선형 또는 분지형 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 15의 환형 알킬기 또는 아릴기이다.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 유기염기는, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리펜틸아민, 디이소프로필아닐린 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 수용성 코팅막용 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 계면활성제를 더욱 포함하는 것인 수용성

- [청구항 6] 코팅막용 조성물.
제1항에 있어서, 상기 수용성 코팅막은 이중 패터닝 기술에서 포토레지스트막 상부 및 패턴 스페이스 부분의 찌꺼기(scum)를 제거하기 위한 것인 수용성 코팅막용 조성물.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

