

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 8 월 28 일 (28.08.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/129701 A1

- (51) 국제특허분류:
C07D 407/10 (2006.01) C08G 59/22 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003993
- (22) 국제출원일: 2013 년 5 월 8 일 (08.05.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0018735 2013 년 2 월 21 일 (21.02.2013) KR
- (71) 출원인: **제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.)** [KR/KR]; 730-030 경상북도 구미시 공단동 290 번지, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **윤용운 (YOON, Yong-Woon)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **이성재 (LEE, Sung-Jae)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **문준영 (MOON, Joon-Young)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **박유정 (PARK, You-Jung)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **이철호 (LEE, Chul-Ho)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). **조연진 (CHO, Youn-Jin)**; 437-711 경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM)**; 135-080 서울시 강남구 역삼동 823-16 13 층, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MONOMER, HARDMASK COMPOSITION COMPRISING MONOMER, AND PATTERN FORMING METHOD USING HARDMASK COMPOSITION

(54) 발명의 명칭 : 모노머, 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물 및 상기 하드마스크 조성물을 사용하는 패턴형성 방법

(57) Abstract: Provided are a monomer for a hardmask composition which is represented by chemical formula 1, a hardmask composition comprising the monomer and a pattern forming method using the hardmask composition.

(57) 요약서: 하기 화학식 1 로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머, 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물 및 상기 하드마스크 조성물을 사용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.



WO 2014/129701 A1

명세서

발명의 명칭: 모노머, 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물 및 상기 하드마스크 조성물을 사용하는 패턴형성방법

기술분야

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

배경기술

- [2] 최근 반도체 산업은 수백 나노미터 크기의 패턴에서 수 내지 수십 나노미터 크기의 패턴을 가지는 초미세 기술로 발전하고 있다. 이러한 초미세 기술을 실현하기 위해서는 효과적인 리소그래픽 기법이 필수적이다.
- [3] 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.
- [4] 근래, 형성하고자 하는 패턴의 크기가 감소함에 따라 상술한 전형적인 리소그래픽 기법만으로는 양호한 프로파일을 가진 미세 패턴을 형성하기 어렵다. 이에 따라 식각하고자 하는 재료층과 포토레지스트 층 사이에 일명 하드마스크 층(hardmask layer)이라고 불리는 층을 형성하여 미세 패턴을 형성할 수 있다.
- [5] 하드마스크 층은 선택적 식각 과정을 통하여 포토레지스트의 미세 패턴을 재료층으로 전사해주는 중간막으로서 역할을 한다. 따라서 하드마스크 층은 다중 식각 과정 동안 견딜 수 있도록 내열성 및 내식각성 등의 특성이 요구된다.

발명의 상세한 설명

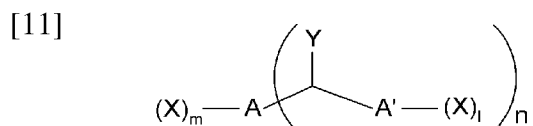
기술적 과제

- [6] 일 구현예는 우수한 가교성을 가짐으로써 아웃가스의 발생을 저감할 수 있는 하드마스크 조성물용 모노머를 제공한다.
- [7] 다른 구현예는 상기 모노머를 포함하는 하드마스크 조성물을 제공한다.
- [8] 또 다른 구현예는 상기 하드마스크 조성물을 사용한 패턴 형성 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [9] 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머를 제공한다:

- [10] [화학식 1]

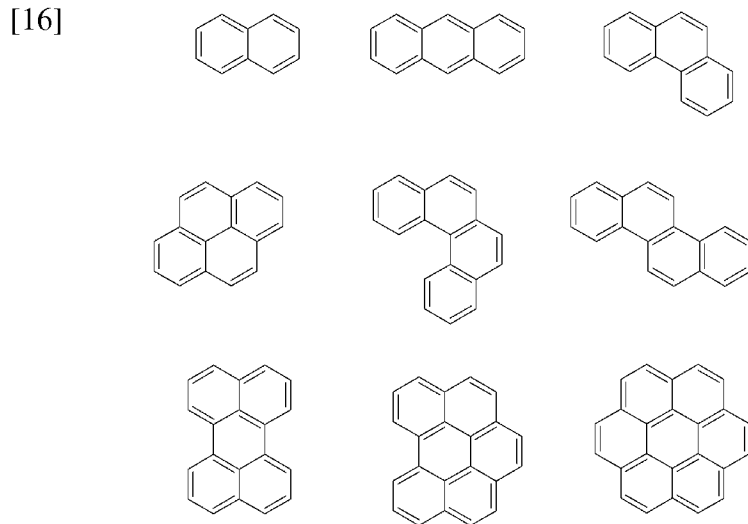


[12] 상기 화학식 1에서,

[13] A는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기이고, A'는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고, X는 에폭시기이고, Y는 수소, 히드록시기, C1 내지 C10 알킬아민기, 아미노기($-\text{NH}_2$), 카보닐기($=\text{O}$), 또는 이들의 조합이고, l은 0 내지 6인 정수이고, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[14] 상기 A는 하기 그룹 1에서 선택된 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기일 수 있다.

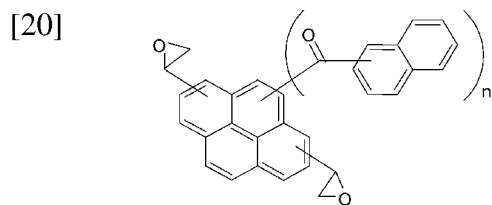
[15] [그룹 1]



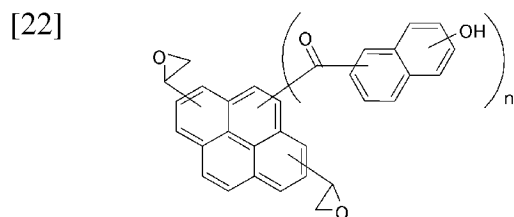
[17] 상기 A'는 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬아민기 또는 이들의 조합으로 치환된 C6 내지 C20 아릴렌기일 수 있다.

[18] 상기 모노머는 하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5 중 어느 하나로 표현될 수 있다.

[19] [화학식 2]

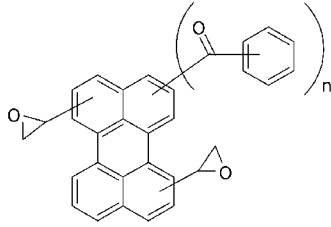


[21] [화학식 3]



[23] [화학식 4]

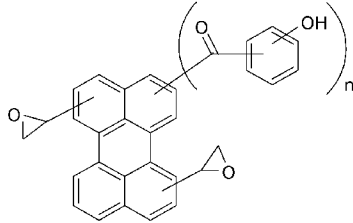
[24]



[25]

[화학식 5]

[26]



[27]

상기 화학식 2 내지 5에서, n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[28]

상기 모노머는 200 내지 5,000의 분자량을 가질 수 있다.

[29]

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

[30]

상기 모노머는 상기 하드마스크 조성물의 총 함량에 대하여 약 0.1 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.

[31]

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

[32]

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

발명의 효과

[33]

상기 하드마스크 층을 형성하는 단계는 100°C 내지 500°C에서 열처리하는 과정을 포함할 수 있다.

[34]

우수한 가교성을 가짐으로써 아웃가스의 발생을 저감할 수 있는 동시에 내식각성을 개선할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[35]

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

한정되지 않는다.

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

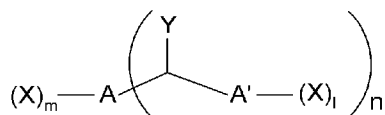
- [37] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.

- [38] 이하 일 구현예에 따른 하드마스크 조성물용 모노머를 설명한다.

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

- [40] [화학식 1]

- [41]



- [42] 상기 화학식 1에서,

- [43] A는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기이고, A'는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고, X는 에폭시기이고, Y는 수소, 히드록시기, C1 내지 C10 알킬아민기, 아미노기(-NH₂), 카보닐기(=O), 또는 이들의 조합이고, l은 0 내지 6인 정수이고, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

- [44] 상기 모노머는 코어(core)에 위치하는 다환 방향족 기를 포함하고, 상기 다환 방향족 기에 연결되어 있는 에폭시기를 포함한다.

- [45] 상기 모노머는 다환 방향족 기를 가짐으로써, 강직한(rigid) 특성을 확보할 수 있다.

- [46] 상기 에폭시기는 경화시 모노머의 가교력을 높여 가교 밀도를 높일 수 있다. 따라서 비교적 저온에서 경화되어 내화학적 및 내식각성이 우수한 균일도 높은 박막을 형성할 수 있다. 상기 다환 방향족 기에 연결되어 있는 에폭시기의 수는 1 내지 4이며, 그 중에서도 2 이상일 수 있다.

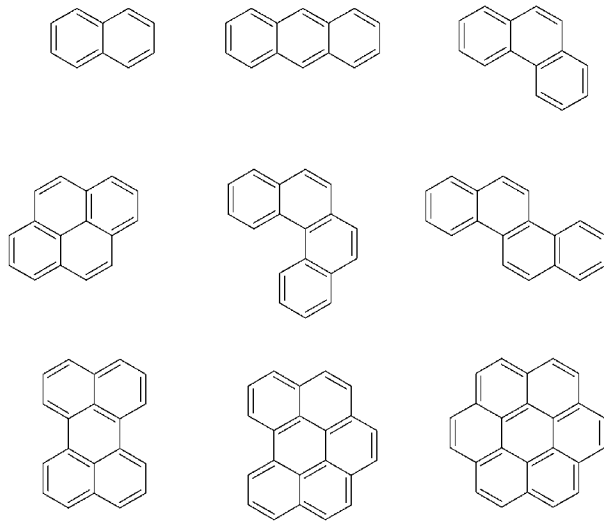
- [47] 한편 코어에 연결된 치환기는 C6 내지 C20 아릴렌기를 포함하며, 상기 아릴렌기의 탄소수를 변경함에 따라 물성 조절이 가능하다.

- [48] 상기 모노머는 코어뿐만 아니라 치환기에도 에폭시기를 포함할 수 있다.

- [49] 상기 A는 하기 그룹 1에서 선택된 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기일 수 있다.

[50] [그룹 1]

[51]



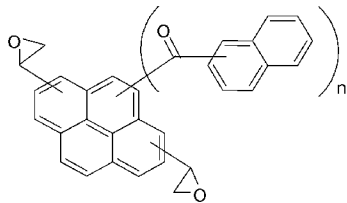
[52] 상기 그룹 1에서, 각 고리의 연결 위치는 특별히 한정되지 않으며, 각 고리는 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 그룹 1에 나열된 고리가 치환된 고리인 경우, 예컨대 C1 내지 C20 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기 등으로 치환될 수 있으나, 치환기는 한정되지 않는다.

[53] 상기 C6 내지 C20 아릴렌기는 적어도 하나의 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬아민기 또는 이들의 조합으로 치환될 수 있으며, 이들은 상기 화학식 1에서 Y로 표현되는 작용기와의 축합 반응을 바탕으로 증폭 가교가 가능하다.

[54] 상기 모노머는 하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5 중 어느 하나로 표현될 수 있다.

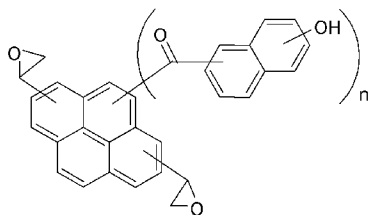
[55] [화학식 2]

[56]



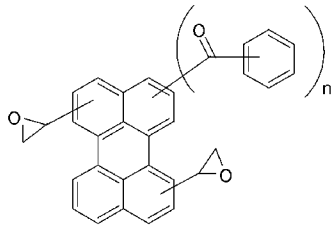
[57] [화학식 3]

[58]

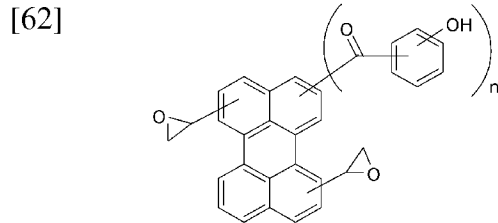


[59] [화학식 4]

[60]



[61] [화학식 5]



[63] 상기 화학식 2 내지 5에서, n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[64] 상기 모노머는 200 내지 5000의 분자량을 가질 수 있으며, 그 중에서 300 내지 2,000일 수 있다. 상기 범위의 분자량을 가짐으로써 고탄소 함량의 상기 모노머가 용매에 대한 우수한 용해도를 가지게 되며 스펀-온 코팅에 의한 양호한 박막을 얻을 수 있다.

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

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

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

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

[69] 상기 모노머는 상기 하드마스크 조성물 총 함량에 대하여 약 0.1 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 상기 모노머가 상기 범위로 포함됨으로써 목적하고자 하는 두께의 박막으로 코팅 할 수 있다.

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

[71] 상기 계면 활성제는 에컨대 알킬벤젠설포산 염, 알킬피리디늄 염, 폴리에틸렌글리콜, 제4 암모늄 염 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[72] 상기 계면 활성제는 상기 하드마스크 조성물 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 3 중량부로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함함으로써 하드마스크 조성물의 광학적 특성을 변경시키지 않으면서 용해도를 확보할 수 있다.

[73] 이하 상술한 하드마스크 조성물을 사용하여 패틴을 형성하는 방법에 대하여

설명한다.

- [74] 일 구현예에 따른 패턴 형성 방법은 기판 위에 재료 층을 제공하는 단계, 상기 재료 층 위에 상술한 모노머 및 용매를 포함하는 하드마스크 조성물을 적용하는 단계, 상기 하드마스크 조성물을 열처리하여 하드마스크 층을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 층 위에 실리콘 함유 박막층을 형성하는 단계, 상기 실리콘 함유 박막층 위에 포토레지스트 층을 형성하는 단계, 상기 포토레지스트 층을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, 상기 포토레지스트 패턴을 이용하여 상기 실리콘 함유 박막층 및 상기 하드마스크 층을 선택적으로 제거하고 상기 재료 층의 일부를 노출하는 단계, 그리고 상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계를 포함한다.
- [75] 상기 기판은 예컨대 실리콘웨이퍼, 유리 기판 또는 고분자 기판일 수 있다.
- [76] 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.
- [77] 상기 하드마스크 조성물은 용액 형태로 제조되어 스핀-온 코팅(spin-on coating) 방법으로 도포될 수 있다. 이 때 상기 하드마스크 조성물의 도포 두께는 특별히 한정되지 않으나, 예컨대 약 $50\text{\AA}$ 내지 $50,000\text{\AA}$ 두께로 도포될 수 있다.
- [78] 상기 하드마스크 조성물을 열처리하는 단계는 예컨대 약 100 내지 500°C 에서 약 10초 내지 10분 동안 수행할 수 있다. 상기 열처리 단계에서, 상기 모노머는 자기 가교 및/또는 상호 가교 반응을 일으킬 수 있다.
- [79] 상기 실리콘 함유 박막층은 예컨대 질화규소 또는 산화규소로 만들어질 수 있다.
- [80] 또한 상기 실리콘 함유 박막층 상부에 바닥 반사방지 층(bottom anti-reflective coating, BARC)을 더 형성할 수도 있다.
- [81] 상기 포토레지스트 층을 노광하는 단계는 예컨대 ArF, KrF 또는 EUV 등을 사용하여 수행할 수 있다. 또한 노광 후 약 100 내지 500°C 에서 열처리 공정을 수행할 수 있다.
- [82] 상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계는 식각 가스를 사용한 건식 식각으로 수행할 수 있으며, 식각 가스는 예컨대 CHF_3 , CF_4 , Cl_2 , BCl_3 및 이들의 혼합 가스를 사용할 수 있다.
- [83] 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.

[84]

발명의 실시를 위한 형태

- [85] 이하 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 구현예를 보다 상세하게 설명한다.

다만 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

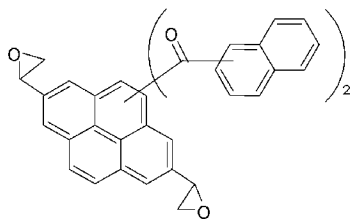
[86]

[87] 모노머의 합성[88] 합성 예 1

[89] 질소 대기 하에서 2,7-디(옥시란-2-일)피렌(2,7-di(oxiran-2-yl)pyrene) 2.86 g(0.01 mol)과 2-나프토일클로라이드(2-naphthoylechloride) 5.72 g(0.03 mol) 및 디클로로에탄(dichloroethane) 50ml를 100ml 플라스크에 넣고 1시간 교반한 후, 여기에 AlCl_3 2.93 g(0.022 mol)을 천천히 투입하였다. 이어서 상온에서 교반하였다. 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)로 시작물질이 모두 제거된 것을 확인한 후, 탈이온수 50ml를 투입하여 반응을 종료하였다(12hr, RT). 에틸아세테이트 50ml로 유기층을 추출한 후, 상기 유기층을 탈이온수 30ml로 2번 세정하고 감압농축하여 하기 화학식 6로 표현되는 화합물을 얻었다.

[90] [화학식 6]

[91]



[92] 수율은 81%이고, 얻어진 화합물의 평균분자량은 510이었다.

[93]

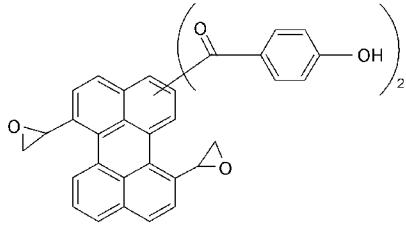
[94] 합성 예 2

[95] 질소 대기 하에서 1,7-디비닐피렌(1,7-divinylperylene) 3 g(0.29 mol)과 과벤조산(perbenzoic acid) 1.41g(0.3 mol) 및 클로로포름 50ml를 100ml 플라스크에 넣고 0°C에서 24시간 교반한 후, NaOH 용액 50ml를 추가하였다. 30분 간 교반한 후 유기층을 추출하여 물 30ml으로 2회 세정하였다. 유기층에 Na_2SO_4 1g을 넣어 물을 제거한 뒤 유기층을 감압 농축하여, 2,7-디(옥시란-2-일)피렌(2,7-di(oxiran-2-yl)perylene)을 얻었다.

[96] 상기 2,7-디(옥시란-2-일)피렌 3.36 g(0.01 mol)과 4-히드록시 벤조일 클로라이드(4-hydroxybenzoylchloride) 4.68 g(0.03 mol) 및 디클로로에탄 50ml를 100ml 플라스크에 넣고 1시간 교반한 후, AlCl_3 4.39 g(0.033 mol)을 천천히 투입하였다. 이어서 상온에서 교반하였다. 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)로 시작물질이 모두 제거된 것을 확인한 후, 탈이온수 50ml를 투입하여 반응을 종료하였다(18hr, RT). 에틸아세테이트 50ml로 유기층을 추출한 후, 상기 유기층을 탈이온수 30ml로 2번 세정하고 감압농축하여 하기 화학식 7로 표현되는 화합물을 얻었다.

[97] [화학식 7]

[98]



[99] 수율은 72%이고, 얻어진 화합물의 평균분자량은 565이었다.

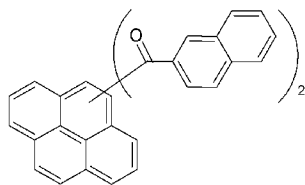
[100]

[101] **비교합성예 1**

[102] 피렌을 시작 물질로 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 하기 화학식 8로 표현되는 화합물을 얻었다.

[103] [화학식 8]

[104]



[105] 수율은 68%이고, 얻어진 화합물의 평균분자량은 470이었다.

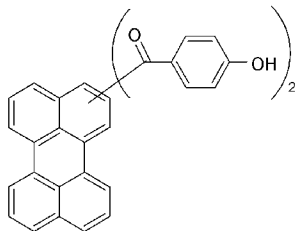
[106]

[107] **비교합성예 2**

[108] 퍼릴렌을 시작 물질로 사용한 것을 제외하고는 합성예 2와 동일한 방법으로 합성하여 하기 화학식 9로 표현되는 화합물을 얻었다.

[109] [화학식 9]

[110]



[111] 수율은 79%이고, 얻어진 화합물의 평균분자량은 553 이었다.

[112]

[113] **하드마스크 조성물의 제조**[114] **실시예 1**

[115] 합성예 1에서 얻은 화합물 1g을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA) 9g에 완전히 용해하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[116]

[117] **실시예 2**

[118] 합성예 2에서 얻은 화합물 1g을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 9g에 완전히 용해하여 하드마스크

조성물을 제조하였다.

[119]

[120] **비교예 1**

[121] 비교합성에 1에서 얻은 화합물 1g을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 9g에 완전히 용해하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[122]

[123] **비교예 2**

[124] 비교합성에 2에서 얻은 화합물 1g을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 9g에 완전히 용해하여 하드마스크 조성물을 제조하였다.

[125]

[126] **평가**

[127] **평가 1: 아웃가스 평가**

[128] 실리콘 웨이퍼 위에 실시예 1, 2와 비교예 1, 2에 따른 하드마스크 조성물을 스펀-온 코팅 방법으로 도포하여 약 2,000Å 두께의 박막을 형성하였다. 그 후 180°C에서 120초 간 베이킹 시에 생성되는 아웃 가스를 QCM(Quartz Crystal Microbalance)을 이용하여 측정하였다.

[129] 아웃 가스 평가 결과는 표 1과 같다.

[130] 표 1

[Table 1]

	아웃가스 (ng/100Å)
실시예 1	1.7
실시예 2	1.6
비교예 1	2.4
비교예 2	2.1

[131] 표 1을 참고하면, 실시예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우는 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물을 사용한 경우와 비교하여 동일한 온도 조건(180°C)에서 아웃가스의 발생량이 적음을 알 수 있다.

[132] 이는 실시예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물은 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물에 비해 우수한 가교성을 가지기 때문인 것으로 이해되며, 이에 따라 실시예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물을 사용하는 경우 안정적으로 베이킹 공정을 수행할 수 있음을 알 수 있다.

[133]

[134] **평가 2: 내식각성 평가**

[135] 실리콘웨이퍼 위에 실시예 1, 2와 비교예 1, 2에 따른 하드마스크 조성물을

스핀-온 코팅 방법으로 도포한 후, 핫 플레이트에서 240°C 및 400°C에서 120초간 열처리하여 박막을 각각 형성하였다. 이어서 K-MAC 사의 박막두께측정기로 상기 박막의 두께를 측정하였다.

[136] 이어서 상기 박막을 N_2/O_2 혼합 가스를 사용하여 60초 동안 건식 식각한 후 박막의 두께를 측정하였다. 또한 상기 박막을 CF_x 가스를 사용하여 100초 동안 건식 식각한 후 박막의 두께를 측정하였다.

[137] 건식 식각 전후의 박막의 두께와 식각 시간으로부터 하기 계산식 1에 의해 식각율(bulk etch rate, BER)을 계산하였다.

[138] [계산식 1]

[139] (초기 박막 두께 - 식각 후 박막 두께)/식각 시간 ($\text{\AA}/s$)

[140] 그 결과는 표 2과 같다.

[141] 표 2

[Table 2]

	식각율($\text{\AA}/s$)			
	N_2/O_2		CF_x	
	240 °C	400 °C	240 °C	400 °C
실시예 1	22.08	18.71	24.54	26.17
실시예 2	21.24	17.36	23.22	26.20
비교예 1	24.72	22.35	27.07	30.33
비교예 2	23.57	22.21	26.94	29.12

[142] 표 2를 참고하면, 실시예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물로부터 형성된 박막은 비교예 1 및 2에 따른 하드마스크 조성물로부터 형성된 박막과 비교하여 식각 가스에 대한 충분한 내식각성이 있어서 낮은 식각율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[143]

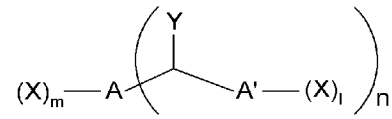
[144] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기이고,

A'는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

X는 에폭시기이고,

Y는 수소, 히드록시기, C1 내지 C10 알킬아민기, 아미노기(-NH₂),

카보닐기(=O), 또는 이들의 조합이고,

l은 0 내지 6인 정수이고,

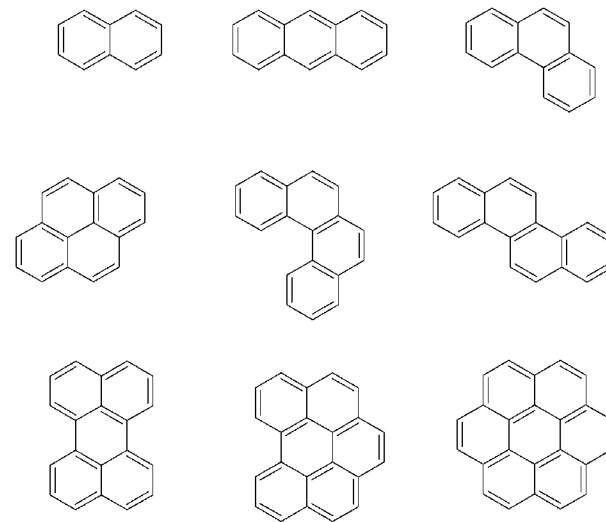
m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[청구항 2]

제1항에서,

상기 A는 하기 그룹 1에서 선택된 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기인 모노머:

[그룹 1]



[청구항 3]

제1항에서,

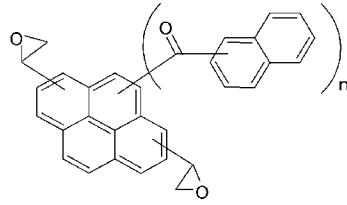
상기 A'는 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬아민기 또는 이들의 조합으로 치환된 C6 내지 C20 아릴렌기인 모노머.

[청구항 4]

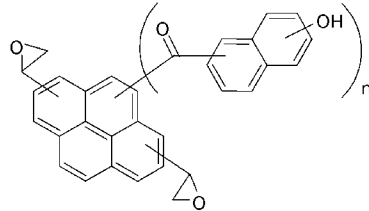
제1항에서,

하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5 중 어느 하나로 표현되는 하드마스크 조성물용 모노머:

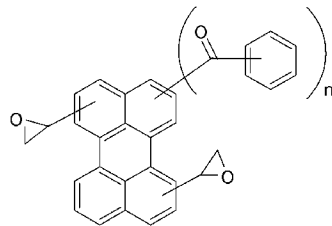
[화학식 2]



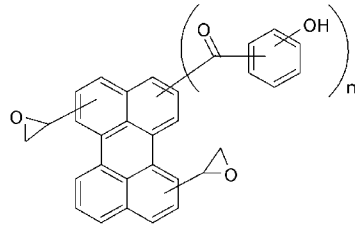
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 5에서, n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[청구항 5]

제1항에서,

상기 모노머는 200 내지 5,000의 분자량을 가지는 모노머.

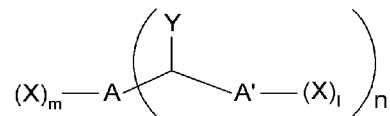
[청구항 6]

하기 화학식 1로 표현되는 모노머, 그리고

용매

를 포함하는 하드마스크 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 치환 또는 비치환된 다환 방향족 기이고,

A'는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기이고,

X는 에폭시기이고,

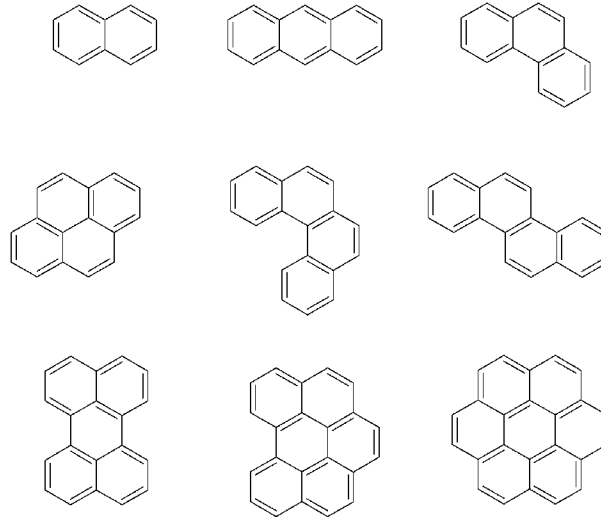
Y는 수소, 히드록시기, C1 내지 C10 알킬아민기, 아미노기(-NH₂), 카보닐기(=O), 또는 이들의 조합이고,
l은 0 내지 6인 정수이고,
m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[청구항 7]

제6항에서,

상기 A는 하기 그룹 1에서 선택된 치환 또는 비치환된 다환 방향족기인 하드마스크 조성물:

[그룹 1]



[청구항 8]

제6항에서,

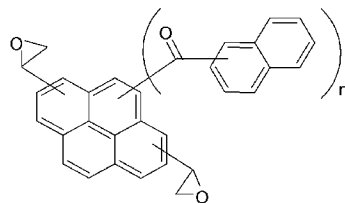
상기 A'는 히드록시기, 티오닐기, 티올기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬아민기, 또는 이들의 조합으로 치환된 C6 내지 C20 아릴렌기인 하드마스크 조성물.

[청구항 9]

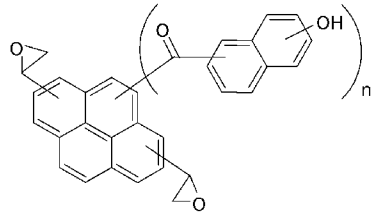
제6항에서,

상기 모노머는 하기 화학식 2 내지 하기 화학식 5 중 어느 하나로 표현되는 하드마스크 조성물:

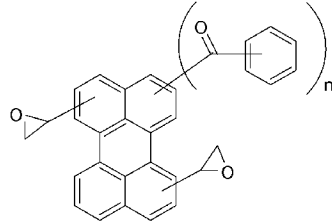
[화학식 2]



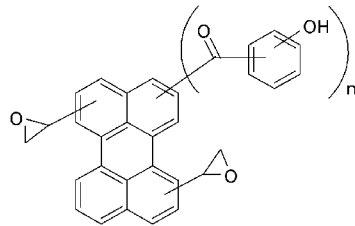
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 2 내지 5에서, n은 각각 독립적으로 1 내지 4인 정수이다.

[청구항 10]

제6항에서,

상기 모노머는 200 내지 5000의 분자량을 가지는 하드마스크 조성물.

[청구항 11]

제6항에서,

상기 모노머는 상기 하드마스크 조성물의 총 함량에 대하여 0.1 내지 50 중량%로 포함되어 있는 하드마스크 조성물.

[청구항 12]

기판 위에 재료 층을 제공하는 단계,

상기 재료 층 위에 제6항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 하드마스크 조성물을 적용하는 단계,

상기 하드마스크 조성물을 열처리하여 하드마스크 층을 형성하는 단계,

상기 하드마스크 층 위에 실리콘 함유 박막층을 형성하는 단계,

상기 실리콘 함유 박막층 위에 포토레지스트 층을 형성하는 단계,

상기 포토레지스트 층을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계

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

상기 재료 층의 노출된 부분을 식각하는 단계를 포함하는 패턴 형성 방법.

[청구항 13]

제12항에서,

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

[청구항 14]

제12항에서,

상기 하드마스크 층을 형성하는 단계는 100°C 내지 500°C에서 열처리하는 과정을 포함하는 패턴 형성 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003993**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C07C 407/10(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, C08G 59/22(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)

C07C 407/10; H01L 21/027; G03F 7/11; G03F 7/004; G03F 7/075; C08G 10/02; C07C 39/14; C08G 61/10; C08G 59/22

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) & Keywords: hard mask, lithographic, aromatic

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0068379 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 27 June 2012 See claims 1-15	1-14
A	JP 2011-150023 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 04 August 2011 See claims 1-10	1-14
A	KR 10-2012-0088669 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 08 August 2012 See claims 1-12	1-14
A	KR 10-0725794 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 08 June 2007 See claims 1-11	1-14
A	KR 10-2011-0139118 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 December 2011 See claims 1-12	1-14

☐ 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

07 NOVEMBER 2013 (07.11.2013)

Date of mailing of the international search report

08 NOVEMBER 2013 (08.11.2013)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0068379 A	27/06/2012	NONE	
JP 2011-150023 A	04/08/2011	JP 05-068828 B2 KR 10-2011-0085910 A TW 201144375 A US 2011-0177459 A1	07/11/2012 27/07/2011 16/12/2011 21/07/2011
KR 10-2012-0088669 A	08/08/2012	CN 102574963 A EP 2479198 A1 TW 201127859 A US 2012-0171611 A1 WO 2011-034062 A1	11/07/2012 25/07/2012 16/08/2011 05/07/2012 24/03/2011
KR 10-0725794 B1	08/06/2007	CN 1991581 A CN 1991581 B CN 1991581 C0 JP 04-421566 B2 JP 2007-178974A KR 10-0713231 B1 KR 10-0725793 B1 KR 10-0725795 B1 TW 1327680 A TW 1327680 B US 2007-0148586 A1 US 7514199 B2	04/07/2007 26/05/2010 04/07/2007 24/02/2010 12/07/2007 02/05/2007 08/06/2007 08/06/2007 21/07/2010 21/07/2010 28/06/2007 07/04/2009
KR 10-2011-0139118 A	28/12/2011	JP 05-229278 B2 JP 2012-001687 A US 2011-0311920 A1	03/07/2013 05/01/2012 22/12/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C07D 407/10(2006.01)i, G03F 7/004(2006.01)i, C08G 59/22(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C07D 407/10; H01L 21/027; G03F 7/11; G03F 7/004; G03F 7/075; C08G 10/02; C07C 39/14; C08G 61/10; C08G 59/22

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) & 키워드: 하드마스크, 리쓰그래픽, 방향족

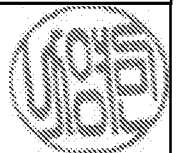
C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0068379 A (제일모직주식회사) 2012.06.27 청구항 1-15항 참고	1-14
A	JP 2011-150023 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO LTD) 2011.08.04 청구항 1-10항 참고	1-14
A	KR 10-2012-0088669 A (미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤) 2012.08.08 청구항 1-12항 참고	1-14
A	KR 10-0725794 B1 (제일모직주식회사) 2007.06.08 청구항 1-11항 참고	1-14
A	KR 10-2011-0139118 A (신에쓰 가가쿠 고교 가부시카가이샤) 2011.12.28 청구항 1-12항 참고	1-14

☐ 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 2013년 11월 07일 (07.11.2013)	국제조사보고서 발송일 2013년 11월 08일 (08.11.2013)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 나영민 전화번호 +82-42-481-8466



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0068379 A	2012/06/27	없음	
JP 2011-150023 A	2011/08/04	JP 05-068828 B2 KR 10-2011-0085910 A TW 201144375 A US 2011-0177459 A1	2012/11/07 2011/07/27 2011/12/16 2011/07/21
KR 10-2012-0088669 A	2012/08/08	CN 102574963 A EP 2479198 A1 TW 201127859 A US 2012-0171611 A1 WO 2011-034062 A1	2012/07/11 2012/07/25 2011/08/16 2012/07/05 2011/03/24
KR 10-0725794 B1	2007/06/08	CN 1991581 A CN 1991581 B CN 1991581 C0 JP 04-421566 B2 JP 2007-178974A KR 10-0713231 B1 KR 10-0725793 B1 KR 10-0725795 B1 TW I327680 A TW I327680 B US 2007-0148586 A1 US 7514199 B2	2007/07/04 2010/05/26 2007/07/04 2010/02/24 2007/07/12 2007/05/02 2007/06/08 2007/06/08 2010/07/21 2010/07/21 2007/06/28 2009/04/07
KR 10-2011-0139118 A	2011/12/28	JP 05-229278 B2 JP 2012-001687 A US 2011-0311920 A1	2013/07/03 2012/01/05 2011/12/22