

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010년 9월 2일 (02.09.2010)



(10) 국제공개번호
WO 2010/098617 A2

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/001226
- (22) 국제출원일: 2010년 2월 26일 (26.02.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0016965 2009년 2월 27일 (27.02.2009) 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). 이재우 (LEE, Jae-Woo) [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 상동 반달마을 1824동 1105호, 420-030 Gyeonggi-do (KR). 김덕배 (KIM, Deog-Bae) [KR/KR]; 서울시 동작구 사당동 137-15호, 156-090 Seoul (KR). 김재현

(KIM, Jae-Hyun) [KR/KR]; 서울시 서초구 서초 4동 삼풍아파트 2동 801호, 137-779 Seoul (KR).

(74) 대리인: 이상현 (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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

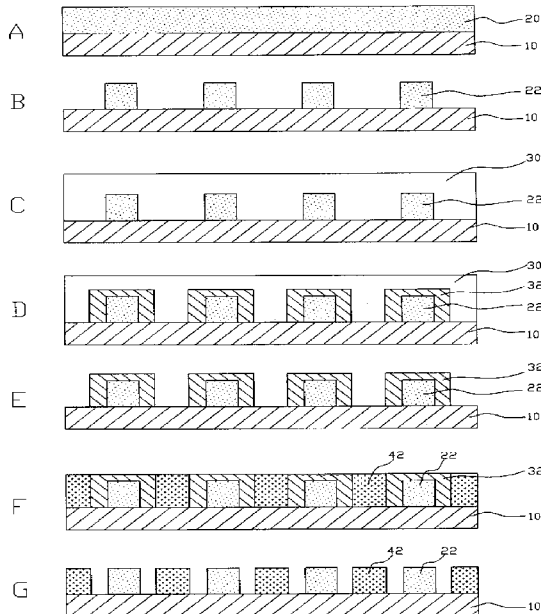
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER FOR COATING A PHOTORESIST PATTERN, AND METHOD FOR FORMING A PATTERN OF A SEMICONDUCTOR DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자 및 이를 이용한 반도체 소자의 패턴 형성 방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: Disclosed are a polymer for coating a photoresist pattern, which can improve the resolution of a lithography process, and a method for forming a pattern of a semiconductor device using the polymer. The polymer for coating a photoresist pattern is expressed in chemical formula 1 of claim 1. In chemical formula 1, R* is independently a hydrogen atom or a methyl group (-CH₃), R₁ is a linear or cyclic hydrocarbon group with 1 to 18 carbon atoms, R₂ is a hydroxy group (-OH), a carboxyl group (-COOH), or a linear or cyclic hydrocarbon group with 3 to 10 carbon atoms, 1 to 3 nitrogen atoms, and 1 to 3 oxygen atoms, and x and y are each a mol % of each repeating unit based on the entirety of the polymer of chemical formula 1, where x is 5 to 100 mol %, and y is 0 to 95 mol %.

(57) 요약서: 리소그래피 공정의 해상도를 증가시킬 수 있는 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자 및 이를 이용한 반도체 소자의 패턴 형성 방법이 개시된다. 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자는 청구항 1의 화학식 1로 표시된다. 상기 화학식 1에서, R*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기(-CH₃)이고, R₁은 탄소수 1 내지 18의 선형 또는 환형 탄화수소기이고, R₂는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 또는 탄소수 3 내지 10, 질소수 1 내지 3 및 산소수 1 내지 3의 선형 또는 환형 탄화수소기이며, x 및 y는 상기 화학식의 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대한 각각의 반복단위의 몰%로서, x는 5 내지 100 몰%이고, y는 0 내지 95 몰%이다.



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, **공개:**
SN, TD, TG).

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에
관한 선언 (규칙 4.17(ii))

명세서

발명의 명칭: 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자 및 이를 이용한 반도체 소자의 패턴 형성 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 리쓰그래피(lithography) 공정의 해상도를 증가시킬 수 있는 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자 및 이를 이용한 반도체 소자의 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 반도체 소자의 집적도(integration degree)가 증가함에 따라, 80 nm 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 있다. 예를 들면, PCT 국제공개 WO 2008/122884호, EP 1757989호 등에는, 포토레지스트 패턴을 고분자로 코팅하여 패턴 사이의 공간(space)을 축소시키는 방법이 개시되어 있다. 도 1은 종래의 미세 포토레지스트 패턴 형성 방법의 일 예를 보여주는 도면이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 종래의 포토레지스트 패턴 형성 방법에 있어서는, 기판(110)의 상부에 포토레지스트막(120)을 형성하고(도 1의 A), 상기 포토레지스트막(120)을 소정의 형태(image)로 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴(122)을 형성한 다음(도 1의 B), 형성된 포토레지스트 패턴(122)의 상부에 선폭 축소용 고분자(130, shrink material)를 코팅한다(도 1의 C). 이와 같이 선폭 축소용 고분자(130)가 코팅된 기판을 가열(bake)하여, 포토레지스트 패턴(122)과 선폭 축소용 고분자(130)가 접착되어 경계층(132)을 형성하도록 한 다음(도 1의

D), 미반응 선폭 축소용 고분자(130)를 물 등의 현상액으로 현상함으로써(도 1의 E), 포토레지스트 패턴(122) 사이의 개방된 거리(space)가 감소(shrink)되어, 작은 CD(Critical Dimension)을 가지는 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 도 1에 도시된 포토레지스트 패턴 형성 방법은, 1차 패턴이 형성된 C/H(contact hole)의 크기(size)를 감소시키는 것이다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은, 리소그래피 공정의 해상도를 증가시킬 수 있는 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자를 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은, 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자를 이용하여, 높은 해상도를 가지는 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

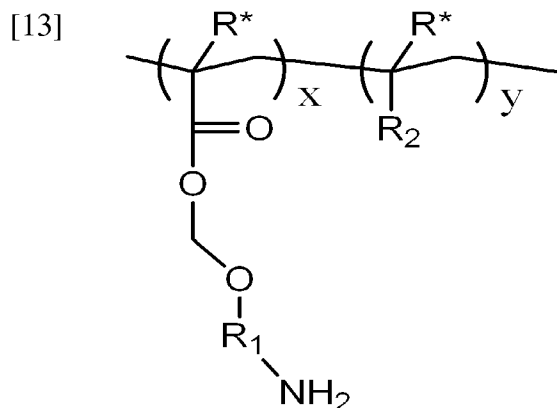
[9] 본 발명의 또 다른 목적은, 패턴의 자가 정렬(self align)을 이용하여, 라인(line) 사이의 스페이스(space)에 이중(double) 패턴을 형성할 수 있는, 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 패턴 코팅 고분자를 제공한다.

[12] [화학식 1]



[14] 상기 화학식 1에서, R*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기(-CH₃)이고, R₁은 탄소수 1 내지 18의 선형 또는 환형 탄화수소기이고, R₂는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 또는 탄소수 3 내지 10, 질소수 1 내지 3 및 산소수 1 내지 3의 선형 또는 환형 탄화수소기이며, x 및 y는 상기 화학식 1의 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대한 각각의 반복단위의 몰%로서, x는 5 내지 100몰%이고, y는 0 내지 95 몰%이다.

[15]

[16] 또한, 본 발명은, 상기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 패턴 코팅 고분자; 및

상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자를 용해시키는 용매를 포함하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은, 기판 상부에 제1 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하고, 상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 제1 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 패턴 코팅 고분자 및 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자를 용해시키는 용매를 포함하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 상기 제1 포토레지스트 패턴에 도포하고, 용매를 증발시켜, 코팅막을 형성하는 단계; 상기 코팅막과 상기 제1 포토레지스트 패턴을 반응시켜, 상기 제1 포토레지스트 패턴을 덮는 경계층을 형성하고, 미반응 코팅막을 현상하여 제거하는 단계; 상기 경계층 사이의 스페이스에 제2 레지스트를 도포하여, 제2 레지스트 패턴을 형성하는 단계; 및 상기 경계층을 현상하여 제거하고, 제1 포토레지스트 패턴 및 제2 레지스트 패턴을 잔류시키는 단계를 포함하는, 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 제공한다.

발명의 효과

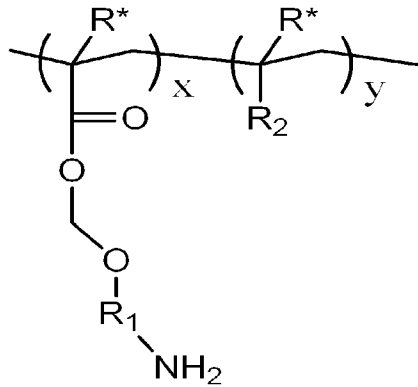
- [17] 본 발명에 따른 고분자를 이용하여, 제1 포토레지스트 패턴을 코팅하고, 탈이온수 등으로 현상한 다음, 현상된 스페이스 영역에 다시 제2 (포토)레지스트 패턴을 형성함으로써, 제1 포토레지스트 패턴의 스페이스 부분의 선폭을 감소시킬 수 있다. 이와 같이, 제2 (포토)레지스트 패턴이 자가 정렬(self align)되도록, 제1 포토레지스트 패턴의 라인 사이의 스페이스에 이중(double) 패턴을 형성함으로써, 장비를 이용한 제2 포토레지스트 패턴 형성 과정에서 발생할 수 있는 정렬(align) 오류 문제를 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

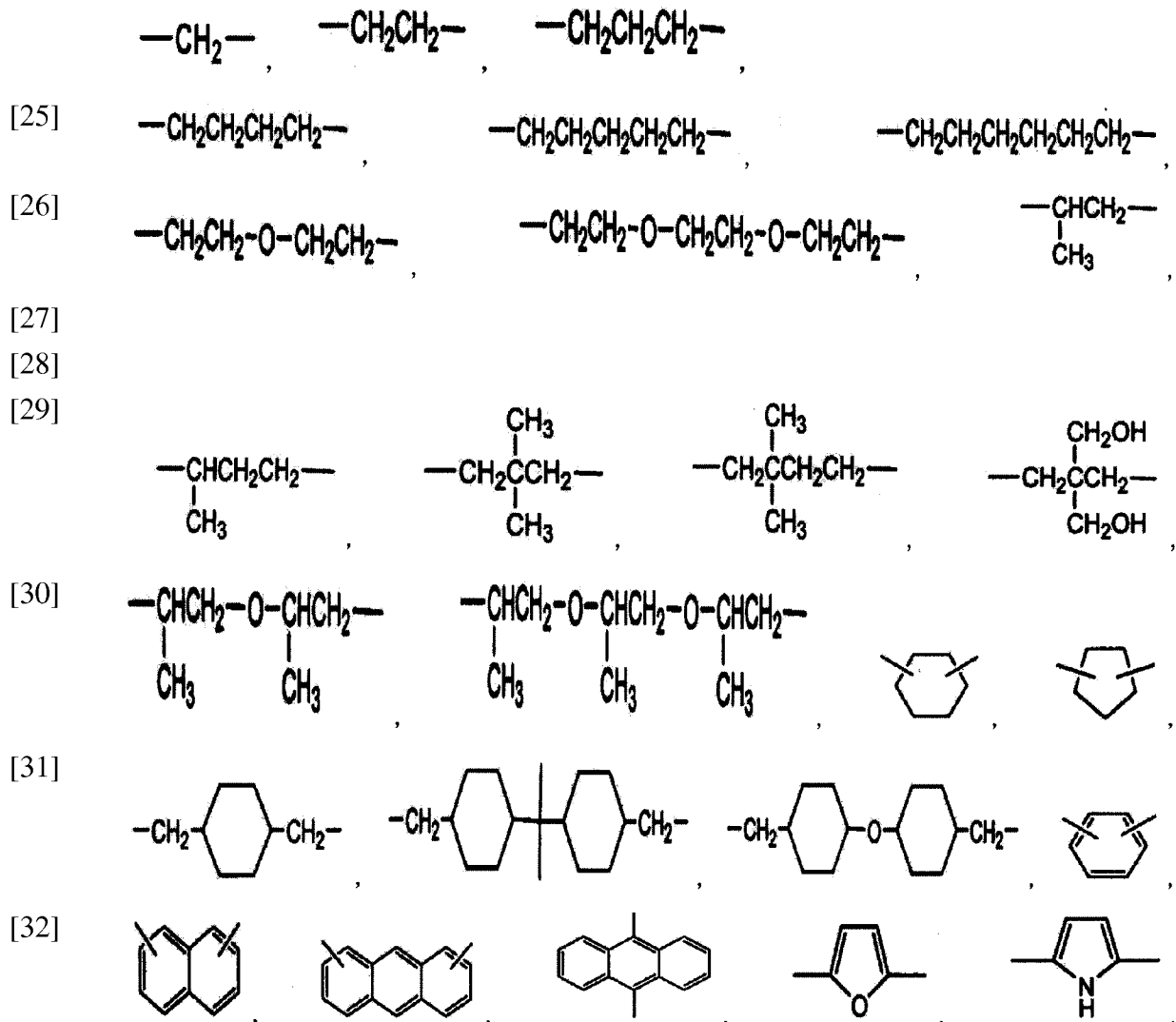
- [18] 도 1은 종래의 미세 포토레지스트 패턴 형성 방법의 일 예를 보여주는 도면.
 [19] 도 2는 본 발명에 따른 반도체 소자의 패턴 형성 방법의 일 예를 보여주는 도면.
 [20] 도 3은 본 발명에 따른 반도체 소자의 패턴 형성 방법에 따라 형성된 레지스트 패턴의 전자주사 현미경 사진.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

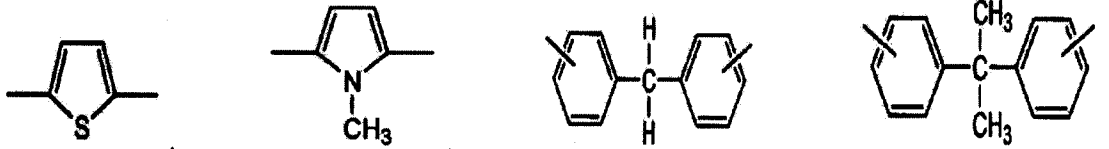
- [21] 이하, 첨부된 도면을 참조하여, 본 발명을 상세히 설명한다.
 [22] 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는, 포토레지스트 패턴과 반응하여 포토레지스트 패턴을 덮는 경계층(코팅막)을 형성하는 것으로서, 하기 화학식 1로 표시된다.
 [23] 화학식 1



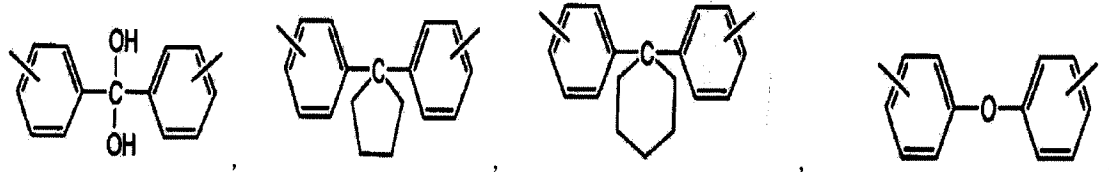
- [24] 상기 화학식 1에서, R*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기(-CH₃)이고, R₁은 탄소수 1 내지 18의 선형 또는 환형 탄화수소기이고, R₂는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 또는 탄소수 3 내지 10, 질소수 1 내지 3 및 산소수 1 내지 3의 선형 또는 환형 탄화수소기이다. 상기 R₁은 선형 또는 환형 알킬 또는 아릴기일 수 있고, 필요에 따라, 산소(O), 질소(N), 황(S) 등의 이종 원소를 포함할 수 있으며, 상기 R₁의 구체적인 예로는,



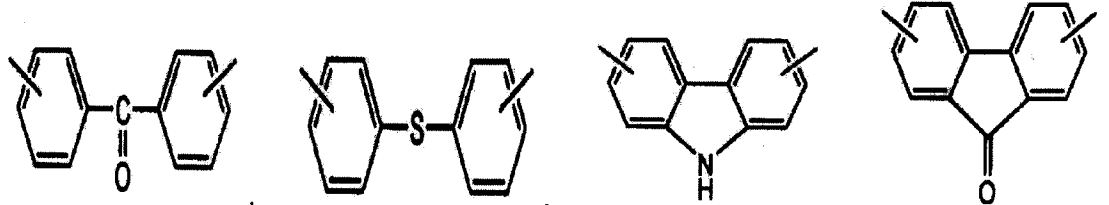
[33]



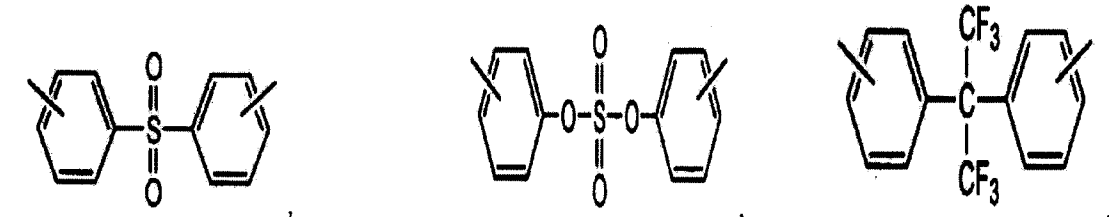
[34]



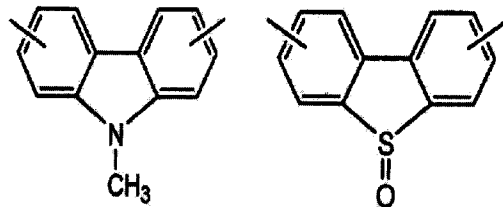
[35]



[36]



[37]



등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 R_2 는 이미다졸(imidazole)기, 락탐(lactam)기 등의 헤테로고리기인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 피롤리돈(pyrrolidone)기이다.

[38]

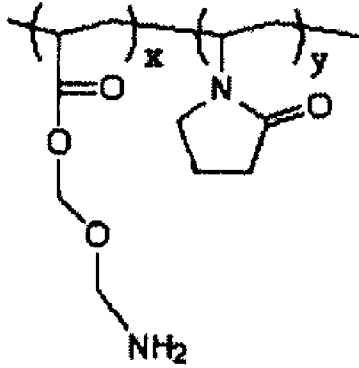
[39]

상기 화학식 1에서, x 및 y 는 상기 화학식 1의 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대한 각각의 반복단위의 몰%로서, x 는 5 내지 100몰%, 바람직하게는 10 내지 90 몰%, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 몰%이고, y 는 0 내지 95 몰%, 바람직하게는 10 내지 90 몰%, 더욱 바람직하게는 60 내지 70 몰%이다. 따라서, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는 x 가 100몰%인 호모폴리머일 수도 있다. 여기서, 상기 x 가 너무 작으면, 포토레지스트 패턴에 대한 고분자의 접착력이 저하되거나, 온도나 산에 의한 산 생성 과정 후, 산 확산 가열에 의하여 아세탈 부분의 탈보호 작용에 의한 고분자의 현상액에 대한 선택성이 저하된다. 한편, y 가 너무 크면, 포토레지스트 패턴에 대한 고분자의 접착력이 저하될 우려가 있다.

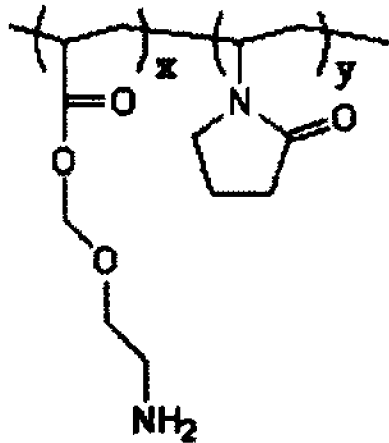
[40]

[41] 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자의 구체적인 예는, 하기 화학식 2 내지 8로 표시될 수 있다. 하기 화학식 2 내지 8에서, x 및 y는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

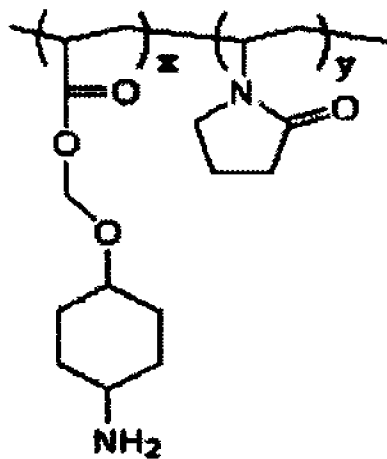
[42] 화학식 2



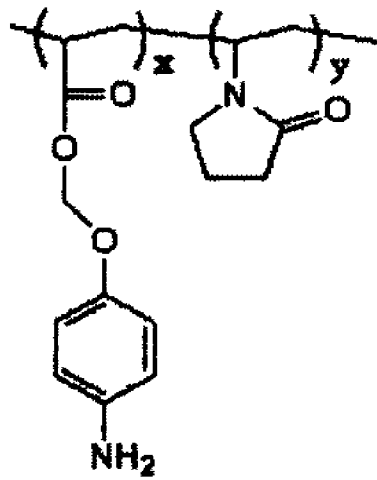
[43] 화학식 3



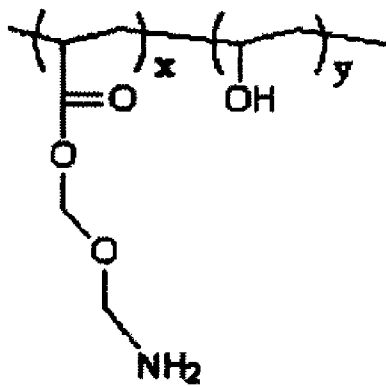
[44] 화학식 4



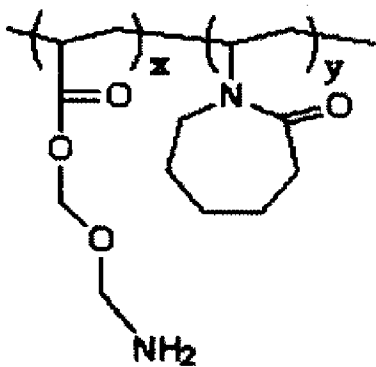
[45] 화학식 5



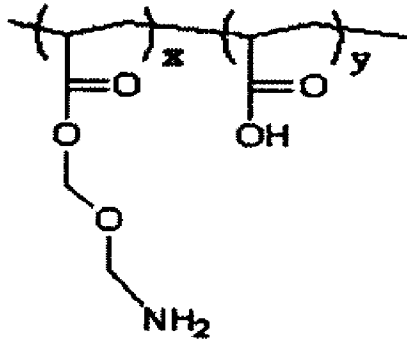
[46] 화학식 6



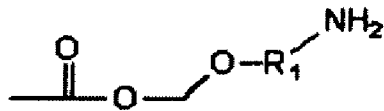
[47] 화학식 7



[48] 화학식 8



[49] 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는,



, R^* , R_2 등을 포함하는 비닐(vinyl) 모노머를 통상의 방법으로 중합하여 제조할 수 있으며, 이때 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 등 통상의 중합개시제를 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 고분자에 있어서, 각 반복단위의 함량은, 사용된 모노머의 함량에 비례한다. 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는 블록 또는 랜덤 공중합체일 수 있으며, 중량평균 분자량(M_w)은 5,000 내지 100,000인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5,000 내지 20,000이다. 상기 고분자의 다분산도 (Polydispersity: PD)는 1.0 내지 5.0인 것이 바람직하고, 1.0 내지 2.0이면 더욱 바람직하다. 중량평균분자량 및 다분산도가 상기 범위를 벗어나면, 포토레지스트 패턴을 코팅하는 코팅막의 물성이 저하될 우려가 있다. 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는 분자 내에 아민기를 포함하므로, 포토레지스트 패턴과의 접착이 용이할 뿐 만 아니라, 포토레지스트 패턴에 손상을 주지 않고 코팅이 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는, 노광 및 가열에 의하여 발생된 산에 의하여 탈보호 작용이 가능하며, 분자 내 아세탈기의 탈보호 작용에 의하여, 1차 포토레지스트 패턴과의 접착성이 저하되므로, 탈이온수 등을 이용한 현상 및 제거가 용이하고, 현상 과정의 콘트라스트(contrast)가 우수하다.

[50]

[51] 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는 용매에 용해되어, 조성물의 형태로 사용된다. 상기 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물의 용매로는 물, 바람직하게는 탈이온수를 사용할 수 있으며, 필요에 따라, 물과 알코올의 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물에 있어서, 화학식 1로 표시되는 고분자의 함량은 0.5 내지 30중량%, 바람직하게는 3 내지 10 중량%이며, 나머지 성분은 용매이다. 상기 고분자의 함량이 너무 작으면, 코팅 후 남게 되는 고분자층이 너무 얇아 원하는 두께의 코팅막을 형성하기 어려운 우려가 있고, 상기 고분자의 함량이 너무 많으면, 코팅 균일성이 저하될 우려가 있다. 또한, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물에 있어서,

물과 함께 사용될 수 있는 알코올로는 메탄올, 에탄올 등의 탄소수 1 내지 4의 저급 알코올을 예시할 수 있으며, 그 사용량은 조성물 전체에 대하여, 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 50 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 25 중량%이다. 여기서, 상기 알코올 성분의 함량이 너무 작으면, 코팅 균일성을 저하시킬 우려가 있고, 상기 알코올 성분의 함량이 너무 많으면, 초기 패턴을 용해시켜 2차 패턴을 형성하지 못 할 우려가 있다. 또한, 필요에 따라, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물은 통상의 광산 발생제(Photo acid generator: PAG), 열산 발생제(Thermal acid generator: TAG), 레지스트 안정제(Quencher)로서 유기 염기, 계면활성제 등을 더욱 포함할 수 있다. 상기 광산 발생제는, 노광에 의해 산(acid)을 생성하여, 상기 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자의 보호기를 탈보호시키는 역할을 하는 것으로서, 빛에 의해 산을 발생시킬 수 있는 화합물이면 무엇이든 사용할 수 있으며, 바람직하게는 유기설폰산 등의 황화염계 화합물, 오늄염 등의 오늄염계 화합물 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 광산발생제의 비한정적인 예로는 프탈이미도트리플루오로메탄 술포네이트(phthalimidotrifluoromethane sulfonate), 디니트로벤질토실레이트(dinitrobenzyl tosylate), n-데실디설폰(n-decyl disulfone), 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트(naphthylimido trifluoromethane sulfonate), 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트, 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트, 이들의 혼합물 등을 예시할 수 있다. 상기 광산 발생제 또는 열산 발생제가 사용될 경우, 그 함량은 상기 고분자 100중량부에 대해 0 내지 20 중량부인 것이 바람직하고, 0.05 내지 20중량부이면 더욱 바람직하고, 0.1 내지 10중량부이면 가장 바람직하다. 만일, 상기 광산 발생제 또는 열산 발생제의 함량이 너무 작으면, 고분자의 빛에 대한 민감도가 저하되어 보호기의 탈보호가 불충분할 우려가 있고, 너무 많으면 광산 발생제 또는 열산 발생제에서 과량의 산이 발생하여 코팅막의 형상이 불량해질 우려가 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 계면활성제로는, 수용성 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하고, 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양쪽성 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 알킬벤젠설폰산염계, 고급아민할로젠화물, 제4암모늄염계, 알킬피리디늄염계, 아미노산계, 술포이미드계, 설폰아미드(sulfonamide)계 계면활성제를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 계면활성제의 사용량은, 전체 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부이다. 상기 계면활성제의 사용량이 너무 작으면, 필름 형성시 코팅부의 균일성이 저하될 우려가 있고, 너무 많으면, 코팅막을 물로 제거하는 과정에서, 필름의 손실이 많아져, 1차 패턴에 코팅막을 효과적으로 형성하지 못할 우려가 있다.

[52]

[53] 다음으로, 도 2를 참조하여, 본 발명에 따른 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 설명한다. 도 2에 도시된 반도체 소자의 패턴 형성 방법에 있어서, 포토레지스트 패턴 코팅 단계는 도 1에 도시된 것과 실질적으로 동일하다. 즉, 실리콘 웨이퍼, 알루미늄 등의 기판(10) 상부에 제1 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막(20)을 형성하고(도 2의 A), 상기 포토레지스트막(20)을 소정의 형태(image)로 노광 및 현상하여 제1 포토레지스트 패턴(22)을 형성한 다음(도 2의 B), 제1 포토레지스트 패턴(22)에 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 도포하고 용매를 증발시켜 코팅막(30)을 형성한다(도 2의 C). 다음으로, 상기 코팅막(30)을 가열(bake)하는 등의 방법으로, 제1 포토레지스트 패턴(22)과 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자가 접착되거나, 제1 포토레지스트 패턴(22) 내부의 산(acid)이 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자로 확산하여, 제1 포토레지스트 패턴(22)을 덮는 경계층(32, cap material)을 형성하도록 한 다음(도 2의 D), 미반응 코팅막(30)을 물, 알코올, 알칼리 수용액, 이들의 혼합물 등의 현상액으로 현상하여 제거함으로써(도 2의 E), 포토레지스트 패턴(22) 사이의 개방된 스페이스(space)를 감소(shrink)시킨다.

[54]

[55] 이와 같이, 제1 포토레지스트 패턴(22)을 경계층(32)으로 코팅하여, 스페이스의 폭을 감소시키고, 상기 폭이 감소된 스페이스에 제2 레지스트를 도포하여, 제2 레지스트 패턴(42)을 형성한다(도 2의 F). 필요에 따라, 이와 같이 형성된 제2 레지스트 패턴(42)을 노광 또는 가열하여, 제2 레지스트 패턴(42)에 산을 확산시키는 등의 방법으로, 제2 레지스트 패턴(42)의 강도를 향상시키고, 아울러, 경계층(32)의 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자의 탈보호 작용을 유도하여, 현상 특성을 향상시킬 수 있다. 이 경우, 상기 제2 레지스트는 노광에 의하여 그 물성이 변화하는 감광성 포토레지스트인 것이 바람직하다. 다음으로, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 테트라메틸암모늄 히드록사이드(TMAH) 등의 알칼리성 화합물을 0.1 내지 10중량%의 농도로 용해시킨 알칼리 수용액을 사용하여 다시 경계층(32, CAP material)을 현상하여 제거하고, 제1 포토레지스트 패턴(22) 및 제2 포토레지스트 패턴(42)을 잔류시킴으로써(도 2의 G), 스페이스의 폭이 감소된 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 여기서, 상기 제1 및 제2 포토레지스트 패턴(22, 42), 코팅막(30) 및 경계층(32)은 재질 자체의 특성이나 가열, 노광 등에 의하여, 현상액에 대한 용해도가 상이하게 되므로, 현상 조건이나 현상 시간을 적절히 조절함으로써, 경계층(32) 만을 선택적으로 현상시킬 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자의 경우, 제2 레지스트 패턴(42) 형성 후, 노광 또는 가열에 의한 산 확산 과정을 수행함으로써, 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자의 탈보호 작용에 의하여, 경계층(32)을 형성하는 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자와 포토레지스트 패턴(22, 42)의 물성이 더욱 달라지게 된다. 이와

같이 제1 및 제2 포토레지스트 패턴(22, 42)을 형성한 다음, 형성된 포토레지스트 패턴(22, 42)을 마스크로 사용하여, 기판(10)을 에칭하거나, 개방된 기판(10) 부분의 물성을 변화시키는 등의 방법으로, 기판(10)을 가공함으로써, 반도체 소자의 패턴을 형성할 수 있다.

[56]

[57] 상기 제1 및 제2 포토레지스트 패턴(22, 42)을 형성하는 포토레지스트로는 통상적인 ArF 또는 KrF 레지스트를 사용할 수 있다. 이와 같이, 제1 포토레지스트 패턴(22)의 스페이스 영역에, 예를 들면, 라인 형태의 제2 포토레지스트 패턴(42)을 형성함으로써, 30 nm 정도의 우수한 해상도를 가지는 패턴을 형성할 수 있다. 이와 같은 반도체 소자의 패턴 형성 방법에 있어서, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자는 제2 패턴형성을 위한 공간 확보용 덮개 물질(cap material)로 사용되어, 이중 패턴(double pattern)을 형성하도록 한다.

[58]

발명의 실시를 위한 형태

[59] 이하, 구체적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[60]

[61] [실시예 1-1] 화학식 2로 표시되는 고분자 제조

[62] 반응기에 1-비닐-피롤리돈 11.1g(0.1 mol), 아크릴릭에시드 아미노메톡시메틸 에스테르 13.2g(0.1 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.7g를 넣고, 반응물을 아세트니트릴 100g에 용해시킨 후, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거하고, 가스가 제거된 반응물을 70°C에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합반응이 완결된 후, 과량의 디에틸에테르에 반응물을 천천히 적가하여, 생성물을 침전시킨 다음, 다시 아세트니트릴로 용해시키고, 용해된 생성물을 디에틸에테르에서 재침전시켜, 화학식 2로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC(Gel permeation chromatography)를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 29,000, Mw= 81,000, PD=2.79).

[63]

[64] [실시예 1-2] 화학식 3으로 표시되는 고분자 제조

[65] 아크릴릭에시드 아미노메톡시메틸 에스테르 13.2g(0.1 mol) 대신 아크릴릭에시드 아미노메톡시메틸 에스테르 14.5g(0.1 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 화학식 3으로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 26,500, Mw=

69,800, PD=2.63).

[66]

[67] [실시예 1-3] 화학식 4로 표시되는 고분자 제조

[68] 아크릴릭에시드 아미노메톡시메틸 에스테르 13.2g(0.1 mol) 대신 아크릴릭에시드 4-아미노-사이클로헥실옥시메틸 에스테르 19.9g(0.1mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 화학식 4로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 24,800, Mw= 78,500, PD=3.17).

[69]

[70] [실시예 1-4] 화학식 5로 표시되는 고분자 제조

[71] 아크릴릭에시드 아미노메톡시메틸 에스테르 13.2g(0.1 mol) 대신 아크릴릭에시드 4-아미노-페녹시메틸 에스테르 0.1 mol을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 화학식 5로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 26,900, Mw= 77,000, PD=2.86).

[72]

[73] [실시예 1-5] 화학식 6으로 표시되는 고분자 제조

[74] 1-비닐-피롤리돈 11.1g(0.1 mol) 대신 1-비닐 아세테이트 8.6g(0.1 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 화학식 6으로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 19,000, Mw= 68,400, PD= 3.60).

[75]

[76] [실시예 1-6] 화학식 7로 표시되는 고분자 제조

[77] 1-비닐-피롤리돈 11.1g(0.1 mol) 대신 1-비닐 카프로락탐 13.9g (0.1 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1와 동일한 방법으로 화학식 7로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 30,200, Mw= 75,600, PD= 2.50).

[78]

[79] [실시예 1-7] 화학식 8로 표시되는 고분자 제조

[80] 1-비닐-피롤리돈 11.1g(0.1 mol) 대신 아크릴릭에시드 7.2g(0.1 mol)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-1와 동일한 방법으로 화학식 8로 표시되는 고분자를 제조하였다. GPC를 이용하여, 합성된 고분자의 중량평균 및 수평균 분자량(Mw, Mn) 및 다분산도(PD: Polydispersity)를 측정하였다(GPC 분석: Mn= 29,500, Mw= 78,600, PD= 2.66).

[81]

[82] [실시예 2-1 내지 2-8] 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물 제조

[83] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1-1 내지 1-7에서 합성한 각각의 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자(화학식 2 내지 8) 2.7g, 수용성 계면활성제(TCI사의 설펜아미드(sulfonamide)계 계면활성제) 0.3g, 열산 발생제(Amonium trifluoromethane sulfonate, Aldrich사 제품) 0.1g 및 광산발생제(트리페닐설포늄 트리플레이트) 0.15g을 탈이온수 17.0g 또는 탈이온수와 이소프로판올 6:4 혼합용매 17.0g에 완전히 용해시킨 후, 0.2 μ m의 디스크 필터로 여과하여, 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 제조하였다.

[84] 표 1

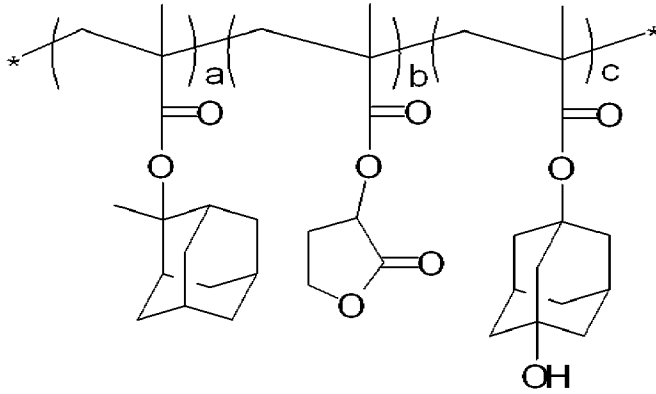
구분	고분자	사용량	계면활성제	열산발생제	광산발생제	탈이온수	알코올
실시예 2-1	화학식 2	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-2	화학식 3	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-3	화학식 4	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-4	화학식 5	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-5	화학식 6	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-6	화학식 7	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-7	화학식 8	2.7g	0.3g	0.1g		17g	-
실시예 2-8	화학식 8	2.7g	0.3g	0.1g	0.15g	10.2g	6.8g

[85]

[86] [실시예 3-1 내지 3-8] 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 이용한 반도체 소자의 패턴 형성

[87] 하기 화학식 9으로 표시되는 ArF용 포토레지스트 폴리머(분자량(Mw): 10,100, 다분산도(PD): 1.89, a: b: c(몰%) = 45: 40: 15) 2g, 트리페닐설포늄 트리플레이트 0.02g 및 트리에탄올아민 0.01g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA) 10g에 녹인 후, 0.2 μ m 필터로 여과하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[88] 화학식 9



[89] 상기 포토레지스트 조성물을 이용하여, 50 nm 1:3 라인 앤드 스페이스(line and space) 패턴(제1 포토레지스트 패턴)을 형성하였다. 상기 제1 포토레지스트 패턴이 형성된 웨이퍼 상부에, 실시예 2-1 내지 2-8에서 제조한 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물을 스핀 코팅하여 박막을 형성한 후, 150°C의 오븐 또는 열판에서 60초 동안 소프트 열처리(soft bake)하고, 탈이온수 또는 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액에 60초 동안 침지하여 현상함으로써, 포토레지스트 패턴을 코팅하였다. 이와 같이 코팅된 패턴의 라인의 선폭 변화량을 표 2에 나타내었다.

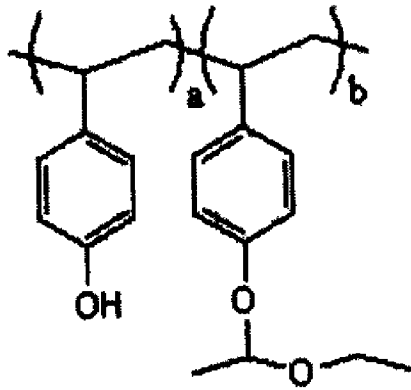
[90] 표 2

구분	1차 패턴의 선폭(line width),CD(Critical Dimension)	제1 포토레지스트 패턴 코팅 후, 선폭(line width)
실시예 3-1	50 nm	82 nm
실시예 3-2	50 nm	78 nm
실시예 3-3	50 nm	78 nm
실시예 3-4	50 nm	65 nm
실시예 3-5	50 nm	86 nm
실시예 3-6	50 nm	85 nm
실시예 3-7	50 nm	76 nm
실시예 3-8	50 nm	82 nm

[91]

[92] 다음으로, 하기 화학식 10으로 표시되는 KrF용 포토레지스트 폴리머(분자량(Mw): 14,800, 다분산도(PD): 2.02, a: b(몰%) = 65: 35) 2g 및 트리에탄올아민 0.01g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA) 10g에 녹인 후, 0.2 μ m 필터로 여과하여 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[93] 화학식 10



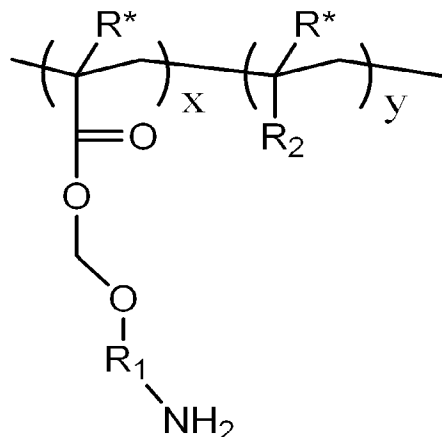
- [94] 상기 1차 포토레지스트 패턴의 스페이스 부분에 2차 패턴을 형성하기 위하여, 상기 웨이퍼에 상기 포토레지스트 조성물(제2 패턴용 레지스트)을 스핀 코팅하고, 120°C의 오븐 또는 열판에서 60초 동안 소프트 열처리한 다음, 열처리된 웨이퍼를 2.38중량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액에 60초 동안 침지하여 현상하여, 코팅부를 제거하였다. 이와 같이, 제1 포토레지스트 패턴의 스페이스 부분에 1차 포토레지스트 패턴 보다 높이가 낮은 2차 레지스트 패턴을 형성하였으며, 실시예 3-5의 화합물을 이용하여 형성된 레지스트 패턴의 전자주사 현미경 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3으로부터, 본 발명에 따른 자가 더블 패터닝 과정에 의하여, 1:3 라인 앤드 스페이스 부분에 용이하게 제2 레지스트 패턴을 형성할 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자를 이용하여, 제2 레지스트 패턴을 형성하면, 기존의 193 nm, 248 nm 및 그 외의 광원을 이용한 반도체 노광장비 마스크 정열 과정이 불필요하며, 웨이퍼의 가열 및 현상 과정 만으로, 자가 더블 패터닝 과정을 수행할 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 패턴 코팅 고분자.

[화학식 1]



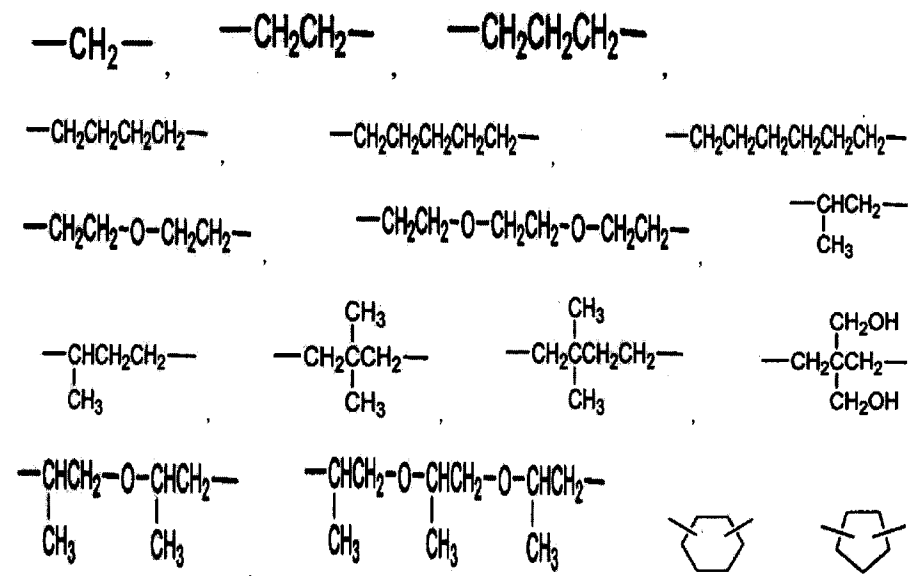
상기 화학식 1에서, R*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기(-CH₃)이고, R₁은 탄소수 1 내지 18의 선형 또는 환형 탄화수소기이고, R₂는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 또는 탄소수 3 내지 10, 질소수 1 내지 3 및 산소수 1 내지 3의 선형 또는 환형 탄화수소기이며, x 및 y는 상기 화학식 1의 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대한 각각의 반복단위의 몰%로서, x는 5 내지 100몰%이고, y는 0 내지 95 몰%이다.

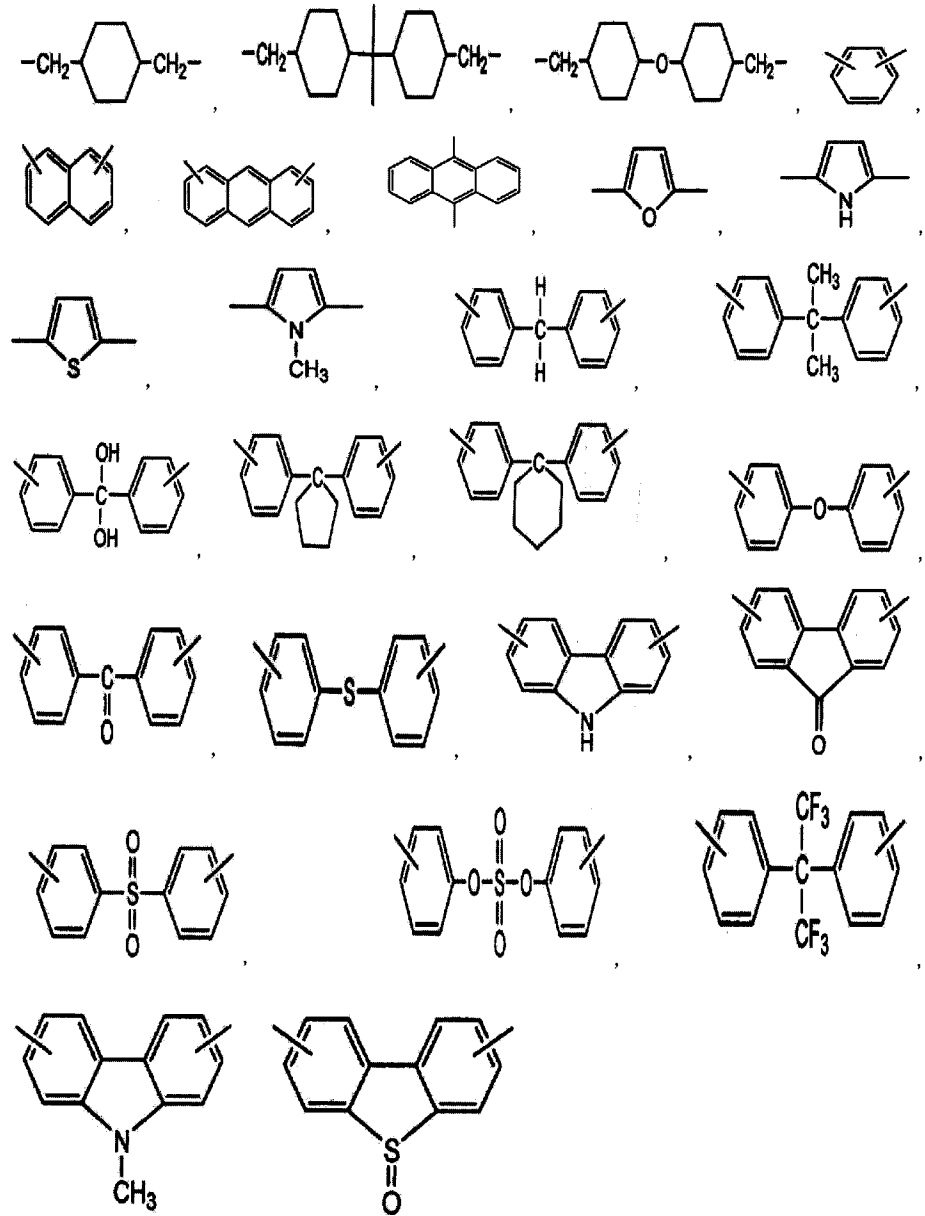
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 R₁은 선형 또는 환형 알킬 또는 아릴기이고,

상기 R₂는 헤테로고리기인 것인, 포토레지스트 패턴 코팅 고분자.

[청구항 3]





로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 R₂는

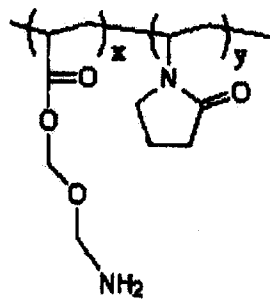
이미다졸(imidazole)기 또는 락탐(lactam)기인 것인, 포토레지스트 패턴 코팅 고분자.

[청구항 4]

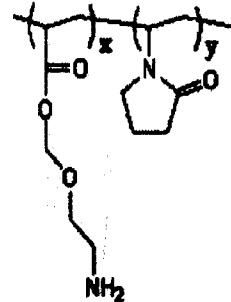
제1항에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자의 중량평균 분자량(Mw)은 5,000 내지 100,000 이고, x는 10 내지 90 몰%, y는 10 내지 90 몰%인 것인, 포토레지스트 패턴 코팅 고분자.

[청구항 5]

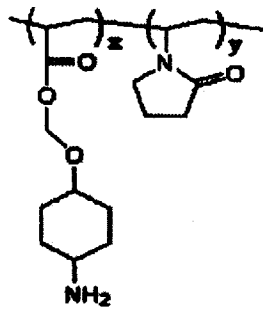
제1항에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자는



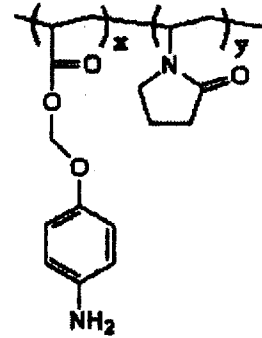
(화학식 2),



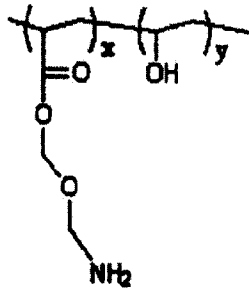
(화학식 3),



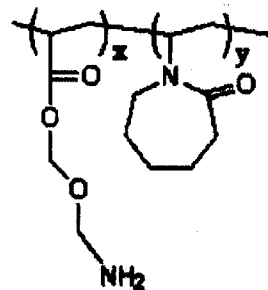
(화학식 4),



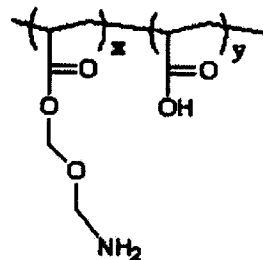
(화학식 5),



(화학식 6),



(화학식 7), 및



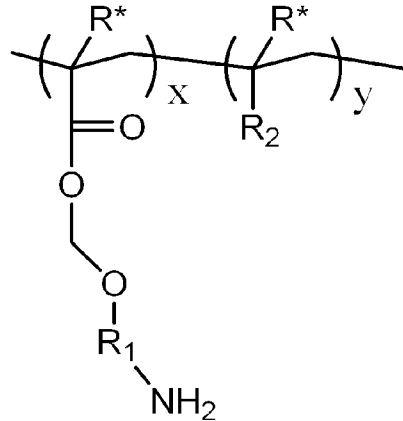
(화학식 8), 상기 화학식 2 내지 8에서, x 및 y는 상기

화학식 1에서 정의한 바와 같다)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 포토레지스트 패턴 코팅 고분자.

[청구항 6]

하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 패턴 코팅 고분자; 및
상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자를 용해시키는 용매를
포함하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기(-CH₃)이고, R₁은 탄소수 1 내지 18의 선형 또는 환형 탄화수소기이고, R₂는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 또는 탄소수 3 내지 10, 질소수 1 내지 3 및 산소수 1 내지 3의 선형 또는 환형 탄화수소기이며, x 및 y는 상기 화학식 1의 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대한 각각의 반복단위의 몰%로서, x는 5 내지 100몰%이고, y는 0 내지 95 몰%이다.

[청구항 7]

제6항에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자를 용해시키는 용매는 탈이온수인 것인, 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 8]

제6항에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴 코팅용 고분자를 용해시키는 용매는 물과 알코올의 혼합 용매이고, 상기 알코올의 사용량은 조성물 전체에 대하여, 1 내지 50 중량%인 것인, 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 9]

제6항에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자 100중량부에 대해 0.05 내지 20 중량부의 광산 발생제 또는 열산 발생제를 더욱 포함하는, 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 10]

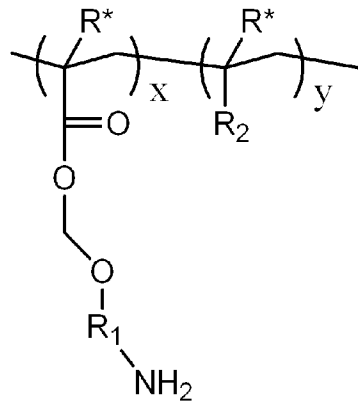
제6항에 있어서, 알킬벤젠술포산염계, 고급아민할로젠화물·제4암모늄염계, 알킬피리디늄염계, 아미노산계, 술포이미드계, 및 설포아미드 계면활성제로 이루어진 군으로부터 선택되는 계면활성제를 더욱 포함하며, 상기 계면활성제의 사용량은 전체 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2 중량부인 것인, 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 11]

기판 상부에 제1 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하고, 상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 제1 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 패턴 코팅 고분자 및 상기 포토레지스트 패턴 코팅 고분자를 용해시키는 용매를 포함하는

포토리지스트 패턴 코팅용 조성물을 상기 제1 포토리지스트 패턴에 도포하고, 용매를 증발시켜, 코팅막을 형성하는 단계,
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R*은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기(-CH₃)이고, R₁은 탄소수 1 내지 18의 선형 또는 환형 탄화수소기이고, R₂는 히드록시기(-OH), 카르복실기(-COOH), 또는 탄소수 3 내지 10, 질소수 1 내지 3 및 산소수 1 내지 3의 선형 또는 환형 탄화수소기이며, x 및 y는 상기 화학식 1의 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대한 각각의 반복단위의 몰%로서, x는 5 내지 100몰%이고, y는 0 내지 95 몰%이다;

상기 코팅막과 상기 제1 포토리지스트 패턴을 반응시켜, 상기 제1 포토리지스트 패턴을 덮는 경계층을 형성하고, 미반응 코팅막을 현상하여 제거하는 단계;

상기 경계층 사이의 스페이스에 제2 레지스트를 도포하여, 제2 레지스트 패턴을 형성하는 단계; 및

상기 경계층을 현상하여 제거하고, 제1 포토리지스트 패턴 및 제2 레지스트 패턴을 잔류시키는 단계를 포함하는, 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

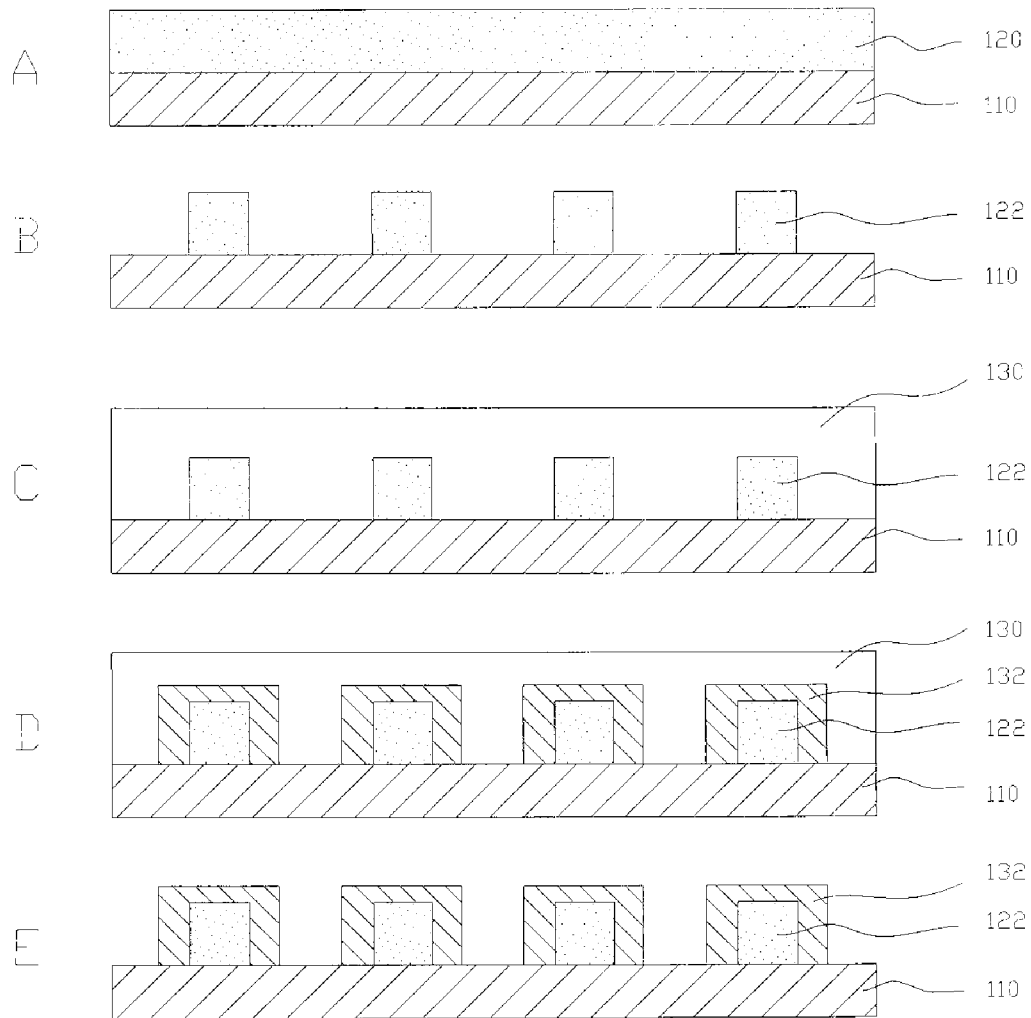
[청구항 12]

제11항에 있어서, 상기 미반응 코팅막의 현상은 물에 의하여 수행되고, 상기 경계층의 현상은 0.1 내지 10중량% 농도의 알칼리 수용액에 의하여 수행되는 것인, 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

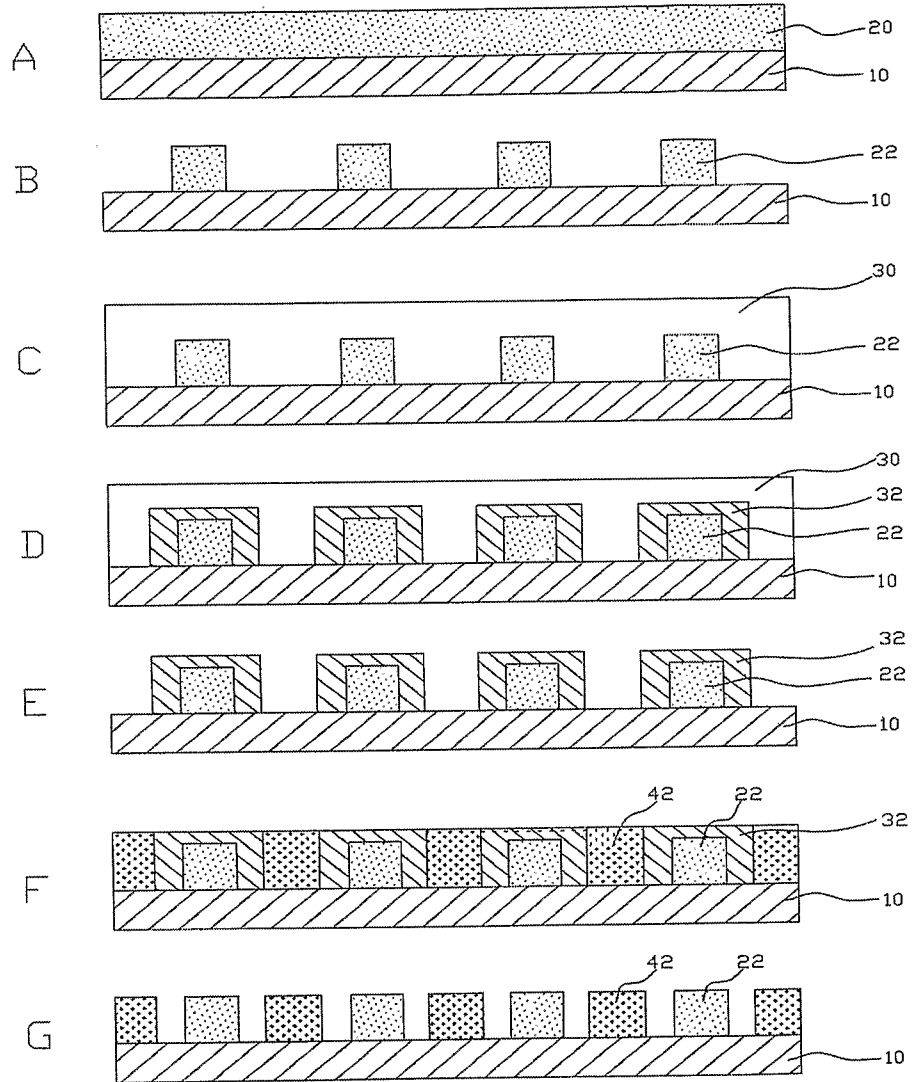
[청구항 13]

제11항에 있어서, 상기 제2 레지스트 패턴을 노광하거나 가열하여, 제2 레지스트 패턴의 강도를 향상시키는 단계를 더욱 포함하는, 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

[Fig. 1]



【도 2】



【도 3】

