



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0131876
(43) 공개일자 2024년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/16 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/11 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0172321
(22) 출원일자 2023년12월01일
심사청구일자 2023년12월01일
(30) 우선권주장
1020230025341 2023년02월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
이진균
인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30 (송도동, 송도금호어울림아파트) 106동 102호
구예진
인천광역시 연수구 먼우금로83번길 12 (동춘동, 건영아파트) 116동 104호
김민승
인천광역시 미추홀구 경인남길30번길 68(용현동) 201호
(74) 대리인
특허법인 고려

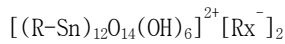
전체 청구항 수 : 총 20 항

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

(57) 요약

레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어가 제공된다. 상기 언더레이어는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함한다.

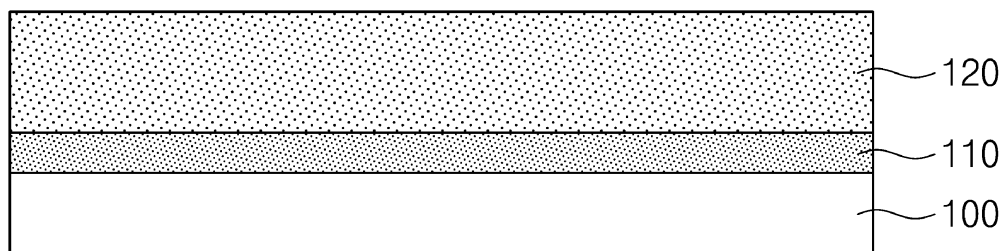
[화학식1]



화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

대표도 - 도3

MLS2



(52) CPC특허분류

G03F 7/16 (2013.01)

G03F 7/20 (2013.01)

G03F 7/32 (2013.01)

명세서

청구범위

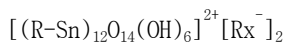
청구항 1

하부막 상의 언더레이어; 및

상기 언더레이어 상의 레지스트막을 포함하되,

상기 언더레이어는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 다층 구조.

[화학식1]



화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 레지스트막은 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 다층 구조.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 언더레이어는 유기용매에 대하여 상기 레지스트막보다 작은 용해성을 갖는 다층 구조.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 언더레이어는 상기 주석산화물 클러스터들이 주석 라디칼들을 통해 서로 가교 결합된 물질을 포함하는 다층 구조.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 레지스트막은 서로 다른 제1 부분 및 제2 부분을 포함하고,

상기 제1 부분은 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하고,

상기 제2 부분은 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 다층 구조.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 언더레이어 및 상기 제1 부분은 유기용매에 대하여 상기 제2 부분보다 작은 용해성을 갖는 다층 구조.

청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 제1 부분의 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 언더레이어의 상기 주석산화물 클러스터들과 가교 결합되는 다층 구조.

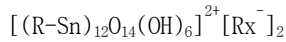
청구항 8

하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것; 및

상기 언더레이어 상에 레지스트막을 형성하는 것을 포함하되,

상기 언더레이어는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

[화학식1]



화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 언더레이어를 형성하는 것은:

상기 하부막 상에 예비 언더레이어를 형성하는 것; 및

상기 예비 언더레이어 상에 박막 처리 공정을 수행하는 것을 포함하고,

상기 예비 언더레이어는 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하고,

상기 박막 처리 공정은 가열 공정 및 자외선 조사 공정 중 적어도 하나를 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 예비 언더레이어를 형성하는 것은, 스핀 코팅 방법을 이용하여 상기 하부막 상에 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 박막을 도포하는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 예비 언더레이어를 형성하는 것은, 화학기상증착 방법을 이용하여 상기 하부막 상에 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 박막을 증착하는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 언더레이어를 형성하는 것은, 화학기상증착 방법을 이용하여 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 박막을 상기 하부막 상에 증착하는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트막은 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 레지스트막을 형성하는 것은, 스핀 코팅 방법을 이용하여 상기 언더레이어 상에 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 박막을 도포하는 것을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 15

청구항 8에 있어서,

상기 레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 더 포함하되,

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

청구항 16

청구항 15에 있어서,

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

상기 제1 부분은 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하고,

상기 제2 부분은 상기 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

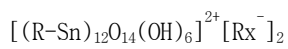
현상 공정을 수행하여 상기 레지스트막의 상기 제2 부분을 선택적으로 제거하는 것을 더 포함하되,

상기 현상 공정은 유기 현상액을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 18

화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식1]



화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

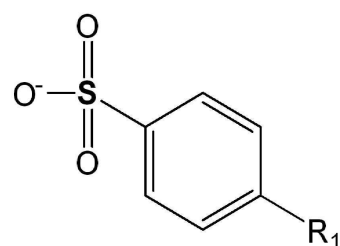
상기 주석산화물 클러스터들은 주석 라디칼들을 통해 서로 가교 결합되는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

청구항 20

청구항 18에 있어서,

상기 R_x^- 는 화학식2의 구조를 갖는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물.

[화학식2]



화학식2에서, R1은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.
- [0002] 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행되었다(과제번호: SRFC-TA1703-51)

배경 기술

- [0003] 포토리소그래피는 노광 공정 및 현상 공정을 포함할 수 있다. 노광 공정을 수행하는 것은 특정 파장의 빛을 레지스트막에 조사하여 레지스트막의 화학적 구조 변화를 유발하는 것을 포함할 수 있다. 현상 공정을 수행하는 것은 레지스트막의 노광된 부분과 비노광된 부분의 용해도 차이를 이용하여, 노광된 부분 또는 비노광된 부분을 선택적으로 제거하는 것을 포함할 수 있다.
- [0004] 최근 반도체 소자가 고집적화 및 소형화됨에 따라, 반도체 소자 내 패턴들의 선폭이 미세화되고 있다. 미세 패턴들의 형성을 위해, 포토리소그래피에 의해 형성되는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시키면서 레지스트 패턴의 붕괴를 억제하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제들에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명에 따른 다층 구조는 하부막 상의 언더레이어, 및 상기 언더레이어 상의 레지스트막을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.
- [0008] [화학식1]
- [0009]
$$[(R-Sn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+} [R_x^-]_2$$
- [0010] 화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.
- [0011] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것, 및 상기 언더레이어 상에 레지스트막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 개념에 따르면, 레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 합성예1에 따라 합성된 BTOC 및 합성예2에 따라 합성된 DSBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다.
- 도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물을 이용하여 형성된 다층 구조를 나타내는 단면

도들이다.

도 5 내지 도 10은 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.

도 11은 실험예2의 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 이미지들이다.

도 12는 실험예2에 따른 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

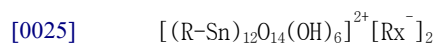
- [0015] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예들을 설명한다. 그러나 본 발명은, 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예들의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 당해 기술분야에서 통상의 기술을 가진 자는 본 발명의 개념이 어떤 적합한 환경에서 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.
- [0016] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 ‘포함한다(comprises)’ 및/또는 ‘포함하는(comprising)’은 언급된 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 물질, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0017] 본 명세서에서, 알킬기는 특별한 언급이 없는 한, 직사슬형, 분기사슬형 또는 고리형의 1가의 포화 탄화수소기를 포함한다.
- [0018] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미할 수 있다
- [0019] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면 상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.

[0021] **본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물이 설명된다.**

[0022] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 일 예로, 극자외선 또는 전자선(e-beam) 리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 극자외선은 10nm 내지 124nm의 파장, 상세하게, 13.0nm 내지 13.9nm의 파장, 보다 상세하게 13.4nm 내지 13.6nm의 파장을 갖는 자외선을 의미할 수 있다.

[0023] 상기 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.

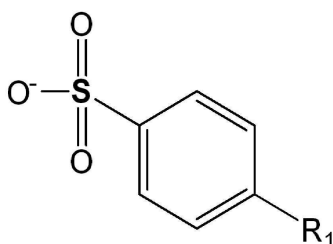
[0024] [화학식1]



[0026] 화학식1에서, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_x^- 는 짝음이온으로 알킬 벤젠 설포네이트 음이온이다.

[0027] R_x^- 는 화학식2의 구조를 가질 수 있다.

[0028] [화학식2]



[0029]

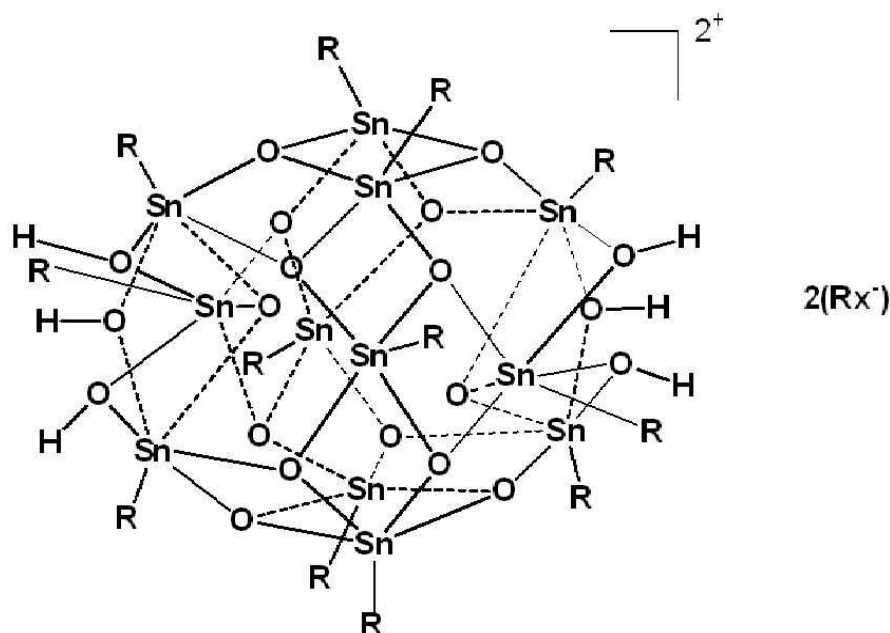
[0030] 화학식2에서, R1은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[0031] 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들은 자외선에 대한 우수한 흡광 특성을 가질 수 있고, 자외선 광자의 흡수를 통해 주석 라디칼들을 생성할 수 있다. 상기 주석 라디칼들은 화학식1의 주석 원소들로부터 알킬기(R)를 제거함으로써 생성될 수 있다. 상기 주석산화물 클러스터들의 각각은 화학식1에서 적어도 하나의 주석 원소로부터 적어도 하나의 알킬기(R)가 제거된 구조를 가질 수 있고, 적어도 하나의 주석 라디칼을 포함할 수 있다.

[0032] 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 주석 라디칼들을 통해 서로 가교 결합할 수 있다. 일 예로, 상기 주석산화물 클러스터들은 Sn-L-Sn 연결에 의해 서로 가교 결합될 수 있고, L은 -O- 또는 -CO-로 표시되는 연결기일 수 있다. 이에 따라, 상기 언더레이어 화합물은 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 상기 주석 라디칼들을 통해 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다. 알킬기(R)의 제거로 인해, 상기 언더레이어 화합물은 유기용매에 대해 감소된 용해성을 가질 수 있다.

[0033] 일 예로, 상기 언더레이어 화합물은 화학식3으로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.

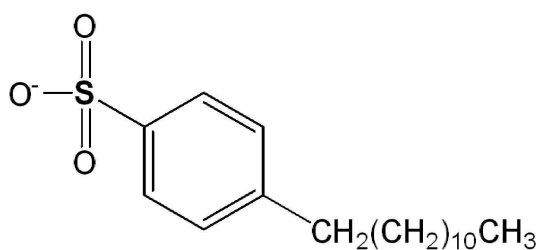
[0034] [화학식3]



[0035]

[0036] 화학식3에서, R은 부틸기이고, Rx는 화학식4로 표시되는 짝음이온이다.

[0037] [화학식4]



[0038]

[0039] 일 예로, 상기 주석산화물 클러스터들의 각각은 화학식3에서 적어도 하나의 주석 원소로부터 적어도 하나의 알킬기(R)가 제거된 구조를 가질 수 있고, 이에 따라, 적어도 하나의 주석 라디칼을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 화합물은 상기 주석산화물 클러스터들이 상기 주석 라디칼들을 통해 서로 가교된 구조를 포함할 수 있다.

[0041] [합성예1] 부틸기를 가지는 주석산화물 $[(\text{Bu-Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}[\text{OH}^-]_2$ (BTOC) 합성(반응식1)

[0042] 100 cm^3 바이알에 butyl tin trichloride (3 g, 10.63 mmol)를 투입하고 격렬하게 교반하면서 0.5 M tetramethylammonium hydroxide 수용액 (64 cm^3)을 첨가하였다. 이렇게 생성된 혼합물을 상온에서 1시간 동안 교반한 후, 필터를 통해 고체를 수득하였다. 이후, 얻어진 고체를 정제수로 여러 번 세척한 후 건조하여 하안 고체의 $[(\text{Bu-Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}[\text{OH}^-]_2$ (BTOC)를 합성하였다. (1.8 g, 수득률 : 69%).

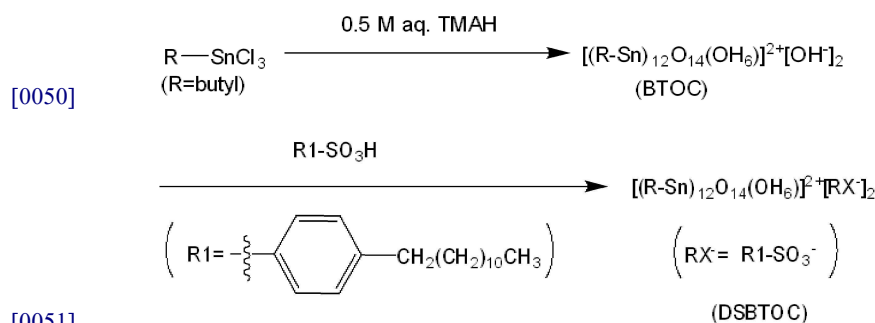
[0043] IR [(KBr): ν_{max} , (cm^{-1})] 3245, 2957, 2925, 1464, 1378, 671, 548

[0045] [합성예2] 짝음이온이 Dodecylbenzene sulfonate로 치환된 주석산화물 $[(\text{Bu-Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-]_2$ (DSBTOC) 합성(반응식1)

[0046] 20 cm^3 바이알에 합성예1의 BTOC (1 g, 0.40 mmol)와 THF (Tetrahydrofuran, 8 cm^3)을 첨가하여 교반하고, Dodecylbenzene sulfonic acid (0.26 g, 0.80 mmol)와 THF (2 cm^3)을 섞어 만든 용액을 투입하였다. 이렇게 생성된 혼합물을 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분 동안 교반함으로써 반응물을 획득하였다. 반응물을 감압 하에서 농축 시킴으로써, 점도 있는 액체 형태의 생성물을 얻었다. 이후, 생성물을 THF (1 cm^3)에 용해시킨 뒤, n-heptane에 적가한 후 침전시켰다. 이로부터 얻어진 고형의 침전물을 건조하여 노란빛이 도는 고체상의 $[(\text{Bu-Sn})_{12}\text{O}_{14}(\text{OH})_6]^{2+}[\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{SO}_3^-]_2$ (DSBTOC)를 수득하였다. (0.4 g, 33 %)

[0047] IR [(KBr): ν_{max} , (cm^{-1})] 3245, 2975, 2925, 1183, 1127, 1036, 1009, 833, 671, 548

[0049] [반응식1]



[0051]

[0053] 도 1은 합성예1에 따라 합성된 BTOC 및 합성예2에 따라 합성된 DSBTOC의 FTIR 스펙트럼(Fourier Transform Infrared spectrum)을 나타내는 도면이다.

[0054] 도 1을 참조하면, 합성예1 및 합성예2에 따라 화학식3으로 표시되는 주석산화물(DSBTOC) 클러스터가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0056] [합성예3] 주석산화물(DSBTOC) 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 언더레이어 화합물 형성

[0057] n-butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK)을 부피비 1:1로 섞은 혼합 용매에 합성예2에 따라 합성된 DSBTOC를 용해시켜 DSBTOC 용액(3 wt/vol%)을 제조하였다. 제조된 DSBTOC 용액을 실리콘 기판 위에 2000 rpm에서 60초간 스핀코팅하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 분 동안 가열하여 박막 (두께 대략 180 nm)을 형성하였다. 이후, 박막 상에 3000 mJ/cm^2 의 254 nm 자외선을 조사한 후, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 가열하였다. 그 결과, 유기용매에 대한

용해성이 감소한 언더레이어 화합물을 형성하였다.

[0059] 표1은 합성예3에 따라 형성된 언더레이어 화합물의 유기용매에 대한 용해성을 나타낸다. 표1에서 “0”는 유기용매에 용해됨을 의미하고, “X”는 유기용매에 용해되지 않음을 의미한다.

표 1

유기용매	254nm UV 노광 전	254nm UV 노광 후	254nm UV 노광 후 250℃ 10분 가열
n-Butyl acetate	0	0	X
2-Heptanone	0	0	X
Ethyl lactate	0	0	X
Methyl ethyl ketone	0	0	X
Methyl isobutyl ketone	0	0	X

[0061] 표1을 참조하면, 합성예3에 따라 형성된 언더레이어 화합물이 유기용매에 대해 불용성을 가짐을 확인할 수 있다. 이에 따라, 합성예3에 따라 형성된 언더레이어 화합물은 화학식3으로 표시되는 주석산화물(DSBOC) 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 본 발명의 실시예들에 따른 다층 구조가 설명된다.

[0064] 도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 화합물을 이용하여 형성된 다층 구조를 나타내는 단면도들이다.

[0065] 도 2를 참조하면, 다층 구조(Multi-layered structure, MLS1)는 하부막(100), 및 상기 하부막(100) 상의 언더레이어(110)를 포함할 수 있다. 상기 하부막(100)은 식각 대장막 일 수 있고, 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 하부막(100)은 단일막으로 형성되거나, 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.

[0066] 도 3을 참조하면, 다층 구조(MLS2)는 하부막(100), 상기 하부막(100) 상의 언더레이어(110), 및 상기 언더레이어(110) 상의 레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 하부막(100)은 도 2의 상기 하부막(100)과 실질적으로 동일하다. 상기 언더레이어(110)는 상기 하부막(100)과 상기 레지스트막(120) 사이에 개재될 수 있고, 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.

[0067] 상기 레지스트막(120)은 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 레지스트막(120)은 화학식3으로 표시되는 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)는 유기용매에 대하여 상기 레지스트막(120)보다 작은 용해성을 가질 수 있다.

[0068] 도 4를 참조하면, 다층 구조(MLS3)는 하부막(100), 상기 하부막(100) 상의 언더레이어(110), 및 상기 언더레이어(110) 상의 레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 하부막(100)은 도 2의 상기 하부막(100)과 실질적으로 동일하다. 상기 언더레이어(110)는 상기 하부막(100)과 상기 레지스트막(120) 사이에 개재될 수 있고, 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다.

[0069] 상기 레지스트막(120)은 서로 다른 제1 부분(122) 및 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 제1 부분(122)은 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 제1 부분(122)은 화학식3으로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와 동일한 물질을 포함할 수 있다. 상기 제1 부분(122)의 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 언더레이어(110)의 상기 주석산화물 클러스터들과 주석 라디칼들을 통해 서로 가교 결합될 수 있다.

[0070] 상기 제2 부분(124)은 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 제2 부분(124)은 화학식3으로 표시되는 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 상기 제1 부분(122) 및 상기 언더레이어(110)는 유기용매에 대하여 상기 제2 부분(124)보다 작은 용해성을 가질 수 있다.

- [0072] 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.
- [0073] 도 5 내지 도 10은 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.
- [0074] 도 5를 참조하면, 하부막(100) 상에 예비 언더레이어(110a)가 형성될 수 있다. 상기 하부막(100)은 식각 대상막일 수 있고, 반도체 물질, 도전 물질, 및 절연 물질 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 상기 하부막(100)은 단일막으로 형성되거나, 적층된 복수의 막들을 포함할 수 있다. 상기 예비 언더레이어(110a)는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다.
- [0075] 일 예로, 상기 예비 언더레이어(110a)를 형성하는 것은, 스핀 코팅 방법을 이용하여 상기 하부막(100) 상에 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 박막을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 예비 언더레이어(110a)를 형성하는 것은, 화학기상증착 방법을 이용하여 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 박막을 상기 하부막(100) 상에 증착하는 것을 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 예비 언더레이어(110a) 상에 박막 처리 공정(115)이 수행될 수 있다. 상기 박막 처리 공정(115)은 가열 공정 및 자외선 조사 공정 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 가열 공정은 일 예로, 180 °C 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 일 예로, 상기 박막 처리 공정(115)은 상기 자외선 조사 공정 및 상기 가열 공정을 순차로 수행하는 것을 포함할 수 있다.
- [0077] 도 6을 참조하면, 상기 예비 언더레이어(110a) 상에 상기 박막 처리 공정(115)이 수행됨에 따라, 언더레이어(110)가 형성될 수 있다. 상기 언더레이어(110)는 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 박막 처리 공정(115)에 의해, 상기 예비 언더레이어(110a) 내 상기 주석산화물 클러스터들은 주석 라디칼들을 생성할 수 있고, 상기 주석 라디칼들은 화학식1의 주석 원소들로부터 알킬기(R)를 제거함으로써 생성될 수 있다. 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 주석 라디칼들을 통해 서로 가교 결합할 수 있다.
- [0078] 일부 실시예들에 따르면, 상기 예비 언더레이어(110a)의 형성 및 상기 박막 처리 공정(115)은 생략될 수 있다. 이 경우, 상기 언더레이어(110)를 형성하는 것은, 화학기상증착 방법을 이용하여 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함하는 박막을 상기 하부막(100) 상에 증착하는 것을 포함할 수 있다.
- [0079] 도 7을 참조하면, 레지스트막(120)이 상기 언더레이어(110) 상에 형성될 수 있다. 상기 레지스트막(120)은 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 레지스트막(120)은 화학식3으로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 상기 레지스트막(120)은 유기용매에 대하여 상기 언더레이어(110)보다 큰 용해성을 가질 수 있다. 상기 레지스트막(120)을 형성하는 것은, 일 예로, 스핀 코팅 방법을 이용하여 상기 언더레이어(110) 상에 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함하는 박막을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 도포된 박막 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.
- [0080] 도 8을 참조하면, 노광 공정이 상기 레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은, 상기 레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 레지스트막(120) 상으로 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 상기 레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 상기 포토 마스크(130)의 개구부(132)를 통해 상기 제1 부분(122)으로 조사될 수 있고, 상기 포토 마스크(130)에 의해 차단되어 상기 제2 부분(124)으로 조사되지 않을 수 있다.
- [0081] 상기 레지스트막(120) 내 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 광(140)의 조사에 의해 주석 라디칼 및 2차 전자를 생성할 수 있다. 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 주석 라디칼들을 포함할 수 있다. 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서, 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 주석 라디칼들에 의해 서로 가교 결합할 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와 동일한 물질을 포함할 수 있다. 상기 제1 부분(122)의 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 언더레이어(110)의 상기 주석산화물 클러스터들과 주석 라디칼들에 의해 서로 가교 결합될 수 있다.

- [0082] 상기 광(140)은 상기 레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)으로 조사되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)의 화학구조는 변하지 않을 수 있고, 상기 레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)은 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 그 결과, 상기 노광 공정 후, 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이가 발생할 수 있다.
- [0083] 상기 언더레이어(110)는 고흡광 원소인 주석을 포함할 수 있고, 상기 고흡광 원소는 상기 광(140)을 흡수하여 2차 전자를 방출하고 활성 라디칼(일 예로, 주석 라디칼)을 생성할 수 있다. 상기 노광 공정 동안, 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 주석 라디칼을 통해 상기 언더레이어(110) 내에서 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들의 추가적인 가교 결합이 발생할 수 있다. 또한, 상기 노광 공정 동안, 상기 언더레이어(110)는 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 상기 2차 전자를 포함할 수 있고, 상기 언더레이어(110) 내에서 생성된 상기 2차 전자는 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)으로 확산될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에서 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들의 가교 결합이 촉진될 수 있다. 이 경우, 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이를 유도하기 위해 요구되는 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 레지스트막(120)의 감도 및 해상도가 증가될 수 있다.
- [0084] 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)의 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 광(140)의 조사에 의해 생성된 주석 라디칼들에 의해 상기 언더레이어(110)의 상기 주석산화물 클러스터들과 가교 결합될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있고, 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 부착력이 증가될 수 있다. 그 결과, 후술될 레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다.
- [0085] 더하여, 상기 언더레이어(110)는 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있고, 이에 따라, 상기 언더레이어(110)의 내식각성이 증가될 수 있다.
- [0086] 도 9를 참조하면, 상기 노광 공정 후, 상기 포토 마스크(130)는 제거될 수 있다. 상기 노광된 레지스트막(120) 상에 현상 공정이 수행될 수 있다. 상기 현상 공정을 수행하는 것은, 유기 현상액을 이용하여 상기 레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 유기 현상액은 일 예로, n-Butyl acetate, 2-Heptanone, Ethyl lactate, Methyl ethyl ketone 및 Methyl isobutyl ketone 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 현상 공정에 의해, 상기 레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)이 선택적으로 제거될 수 있고, 상기 레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 레지스트 패턴으로 지칭될 수 있다. 상기 레지스트 패턴(122)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다.
- [0087] 도 10을 참조하면, 상기 레지스트 패턴(122)을 식각 마스크로 이용하여 상기 언더레이어(110) 및 상기 하부막(100)이 식각될 수 있다. 상기 언더레이어(110) 및 상기 하부막(100)을 식각하는 것은, 일 예로, 습식 또는 건식 식각 공정을 수행하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)가 식각되어 언더레이어 패턴(110P)이 형성될 수 있고, 상기 하부막(100)의 상부가 식각되어 하부 패턴(100P)이 형성될 수 있다. 상기 하부 패턴(100P)이 형성된 후, 상기 레지스트 패턴(122) 및 상기 언더레이어 패턴(110P)은 제거될 수 있다. 상기 하부 패턴(100P)은 반도체 소자 내 반도체 패턴, 도전 패턴, 또는 절연 패턴일 수 있다.
- [0089] **[실례예1] 가교된 DSBTOC를 포함하는 언더레이어 상에 DSBTOC를 포함하는 레지스트막이 적층된 다층 구조 형성**
- [0090] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK)을 부피비 1:1로 섞은 혼합 용매에 합성예2에 따라 합성된 DSBTOC를 용해시켜 DSBTOC 용액(1.8 wt/vol%)을 제조하였다. 제조된 DSBTOC 용액을 합성예3에서 형성된 언더레이어 화합물을 포함하는 언더레이어 상에 2000 rpm에서 60초간 스핀코팅하고, 80 °C에서 1 분 동안 가열하여 레지스트 박막을 형성하였다. 그 결과, 가교된 DSBTOC를 포함하는 언더레이어 상에 DSBTOC를 포함하는 레지스트 박막이 적층된 다층 구조(총 두께 약 200nm)가 형성되었다.
- [0092] **[비교예1] 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane (DVS)를 포함하는 언더레이어 상에 DSBTOC를 포함하는 레지스트막이 적층된 다층 구조 형성**
- [0093] n-Butyl acetate (nBA)와 methyl isobutyl ketone (MIBK)을 부피비 1:1로 섞은 혼합 용매에 합성예2에 따라 합성된 DSBTOC를 용해시켜 DSBTOC 용액(1.8 wt/vol%)을 제조하였다. 제조된 DSBTOC 용액을 1,3-divinyl-1,1,3,3-

tetramethyldisilazane (DVS)로 전처리한 실리콘 기판 상에 2000 rpm에서 60초간 스핀코팅하고, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 레지스트 박막을 형성하였다. 그 결과, DVS를 포함하는 언더레이어 상에 DSBTOC를 포함하는 레지스트 박막이 적층된 다층 구조(총 두께 약 100nm)가 형성되었다.

[0095] [실험예2] 극자외선 리소그래피 공정에 의한 레지스트 패턴의 형성 및 레지스트 박막의 용해도 변화 평가

[0096] 1) 실험예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/가교된 DSBTOC)

[0097] 실험예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/가교된 DSBTOC) 상에 극자외선 노광 공정을 수행하였다. 극자외선 노광 공정은 방사광 가속기에서 추출한 2 mJ/cm^2 내지 60 mJ/cm^2 의 범위의 노광량 조건으로 수행되었다. 노광 공정 후, 150 °C에서 2분 동안 가열 공정을 수행하였다. 이후 ethyl lactate 용액을 이용하여 5 초간 현상 공정을 수행하였고, 그 결과, 네거티브형 레지스트 패턴(원형)의 형성을 확인하였다. 노광량에 따라 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다. 상기 레지스트 패턴의 두께는 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ®D-300 stylus profiler를 통해 측정되었다.

[0098] 2) 비교예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/DVS)

[0099] 비교예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/DVS) 상에 극자외선 노광 공정을 수행하였다. 극자외선 노광 공정은 방사광 가속기에서 추출한 2 mJ/cm^2 내지 60 mJ/cm^2 의 범위의 노광량 조건으로 수행되었다. 노광 공정 후, 150 °C에서 2분 동안 가열 공정을 수행하였다. 이후 ethyl lactate 용액을 이용하여 5 초간 현상 공정을 수행하였고, 그 결과, 네거티브형 레지스트 패턴(원형)의 형성을 확인하였다. 노광량에 따라 상기 레지스트 패턴의 두께를 측정하여, 상기 레지스트 박막의 용해도 특성 변화를 평가하였다. 상기 레지스트 패턴의 두께는 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step ®D-300 stylus profiler를 통해 측정되었다.

[0101] 도 11은 실험예2의 극자외선 리소그래피 공정에 의해 형성된 네거티브형 레지스트 패턴의 이미지들이다.

[0102] 도 11을 참조하면, 실험예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/가교된 DSBTOC) 및 비교예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/DVS) 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행함으로써, 원형을 갖는 네거티브형 레지스트 패턴들이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0103] 도 12는 실험예2에 따른 레지스트 박막의 용해도를 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

[0104] 도 12를 참조하면, 비교예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/DVS)의 경우, 레지스트 박막 상에 32 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 실험예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/가교된 DSBTOC)의 경우, 레지스트 박막 상에 22 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때 레지스트 패턴의 두께가 상기 레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 이로부터, 실험예1에서 제조된 다층 구조(DSBTOC/가교된 DSBTOC)의 경우, 가교된 DSBTOC를 포함하는 언더레이어가 상기 레지스트 박막의 흡광 특성을 보완하여 상기 레지스트 박막의 감도 특성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0105] 본 발명의 개념에 따르면, 언더레이어는 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함할 수 있고, 레지스트막은 화학식1로 표시되는 주석산화물 클러스터들을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 유기용매에 대하여 상기 레지스트막보다 작은 용해성을 가질 수 있다.

[0106] 상기 언더레이어가 고흡광 원소인 주석을 포함함에 따라, 상기 언더레이어는 광 조사(일 예로, 극자외선 조사)에 의해 생성되는 2차 전자를 포함할 수 있고, 상기 언더레이어 내에서 생성된 상기 2차 전자는 상기 레지스트막의 노광된 부분으로 확산될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분에서 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들의 가교 결합이 촉진될 수 있다. 이로 인해, 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분과 비노광된 부분 사이의 용해도 차이를 유도하기 위해 요구되는 노광 공정의 노광량이 감소될 수 있고, 그 결과, 상기 레지스트막의 감도 및 해상도가 증가될 수 있다.

[0107] 또한, 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분의 상기 주석산화물 클러스터들은 상기 광 조사(일 예로, 극자외선 조사)에 의해 생성되는 주석 라디칼들에 의해 상기 언더레이어의 상기 주석산화물 클러스터들과 가교 결합될 수 있다. 이에 따라, 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분은 상기 언더레이어와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어

어 상에 고정될 수 있고, 상기 레지스트막의 상기 노광된 부분과 상기 언더레이어 사이의 부착력이 증가될 수 있다. 그 결과, 레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다.

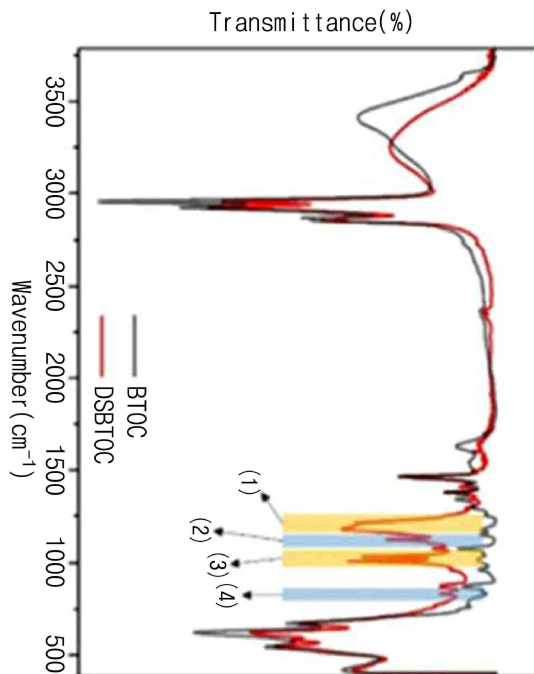
[0108] 더하여, 상기 언더레이어가 화학식1로 표시되는 상기 주석산화물 클러스터들이 서로 가교된 물질을 포함함에 따라, 상기 언더레이어의 내식각성이 증가될 수 있다.

[0109] 따라서, 레지스트막의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있으며 내식각성이 증가된 언더레이어 화합물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0110] 본 발명의 실시예들에 대한 이상의 설명은 본 발명의 설명을 위한 예시를 제공한다. 따라서 본 발명은 이상의 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

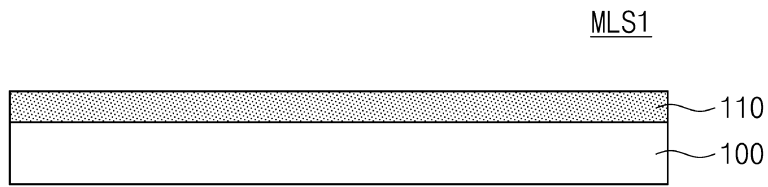
도면

도면1

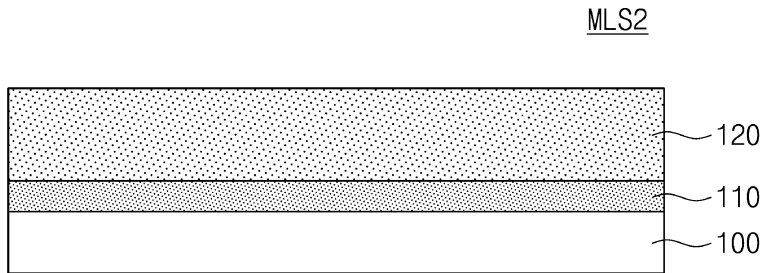


	Functional Group	Wavenumber (cm ⁻¹)
(1)	S=O(in sulfonate) stretching	1183
(2)	C-H vibration in benzene	1127
(3)	S _O ₃ symmetric, asymmetric vibration	1036, 1009
(4)	C-H bending in benzene	833

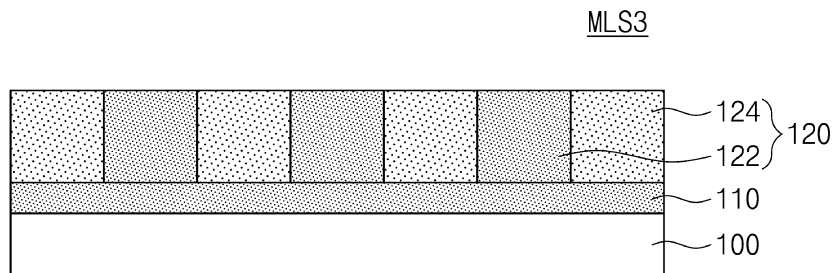
도면2



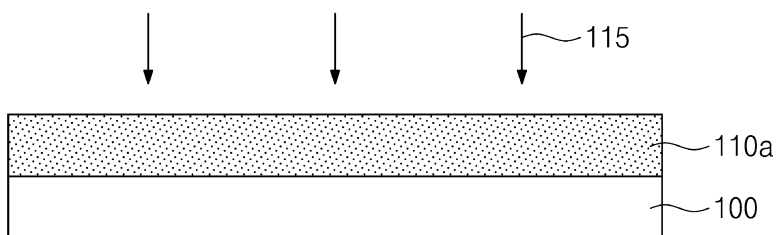
도면3



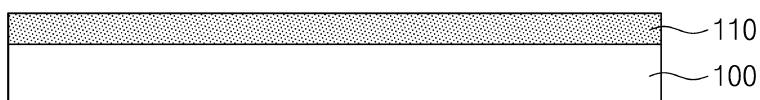
도면4



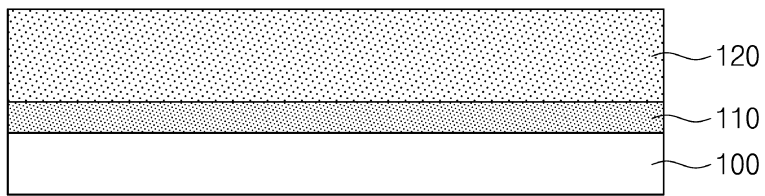
도면5



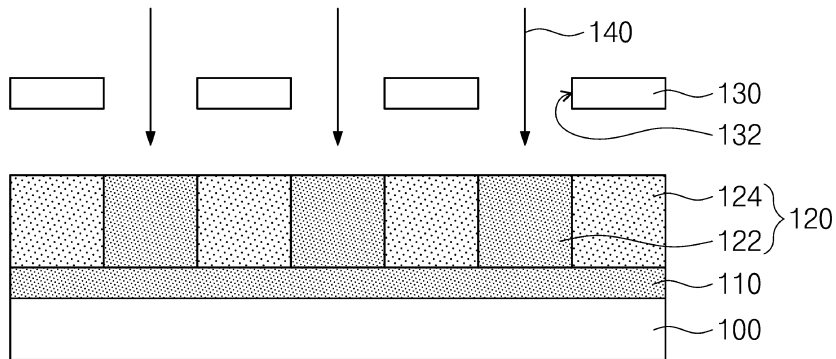
도면6



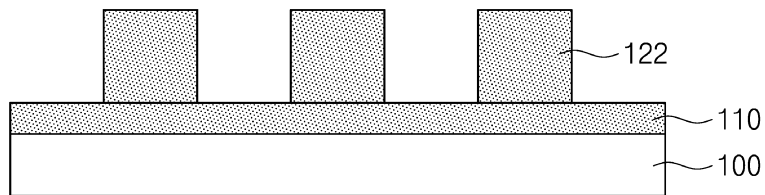
도면7



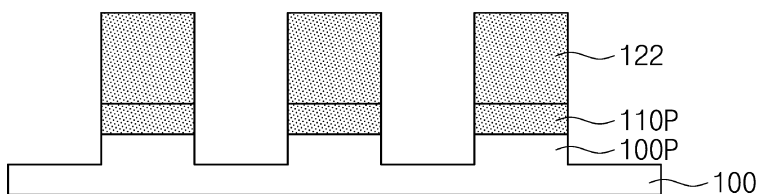
도면8



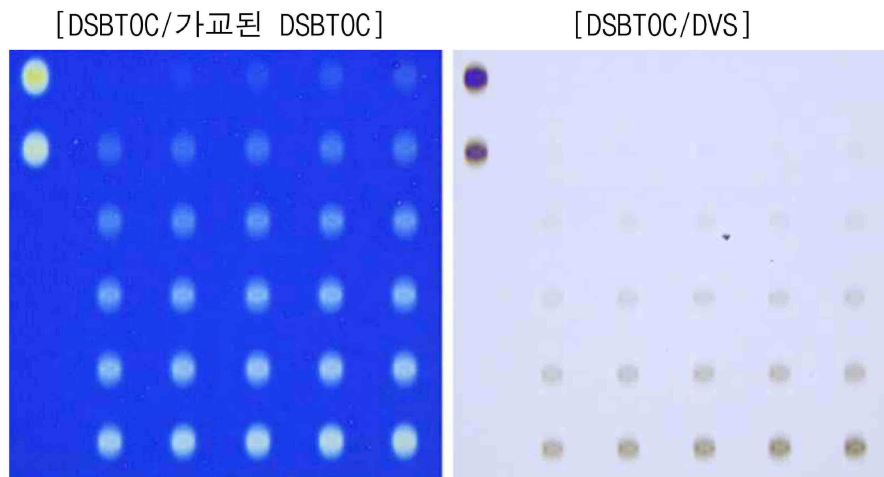
도면9



도면10



도면11



도면12

