

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012 년 10 월 4 일 (04.10.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/134226 A2

- (51) 국제특허분류:
G03F 7/42 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
C11D 3/34 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002392
- (22) 국제출원일: 2012 년 3 월 30 일 (30.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0030055 2011 년 4 월 1 일 (01.04.2011) KR
10-2011-0030053 2011 년 4 월 1 일 (01.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 동진세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 인천광역시 서구 백범로 644, 404-817 Incheon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **오승근 (OH, Seung-Keun)** [KR/KR]; 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35 주식회사 동진세미켄 내, 445-935 Gyeonggi-Do (KR). **이재우 (LEE, Jae-Woo)** [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 장말로 102 반달마을 1824 동 1105 호, 420-751 Gyeonggi-Do (KR). **김재현 (KIM, Jae-Hyun)** [KR/KR]; 서울특별시 서초구 서초중앙로 200 삼풍아파트 2 동 801 호, 137-779 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **이상현 (LEE, Sang-Hun)**; 서울 강남구 논현로 85 길 23 영원빌딩 503 호 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, 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, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

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

공개:

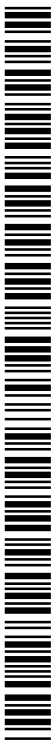
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: CLEANING-SOLUTION COMPOSITION FOR PHOTOLITHOGRAPHY

(54) 발명의 명칭 : 포토리소그래피용 세정액 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a cleaning-solution composition for photolithography, which prevents pattern collapse and an increase in the numerical value of line width roughness (LWR), which might occur during the formation of a photoresist pattern, and hardens a pattern surface to improve etch resistance. The cleaning-solution composition comprises: a water-soluble polymer including a monomolecular acid compound expressed in chemical formula 1 or a repeating unit expressed in chemical formula 3; and a solvent.

(57) 요약서: 본 발명은 포토레지스트 패턴 형성 시 발생하는 패턴 쓰러짐 및 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 방지하고, 패턴 표면을 경화시켜 식각 저항성을 높일 수 있는 포토리소그래피용 세정액 조성물을 개시한다. 상기 세정액 조성물은 화학식 1 로 표시되는 산성 단분자 화합물 또는 화학식 3 으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자; 및 용매를 포함한다.



WO 2012/134226 A2

명세서

발명의 명칭: 포토리소그래피용 세정액 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 세정액 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 포토레지스트 패턴 형성 시 발생하는 패턴 쓰러짐 및 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 방지하고, 가열과정을 통하여 패턴 표면을 경화시킴으로써 식각 저항성을 높일 수 있는 포토리소그래피용 세정액 조성물에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 반도체 디바이스의 소형화 및 집적화에 따라, 반도체 디바이스의 제조에 사용되는 레지스트 재료도 이와 같은 소형화 및 집적화에 대응할 수 있도록 개량되어 왔다. 그러나, 반도체 디바이스의 소형화 및 집적화가 진행될수록 미세패턴 구현에 따른 여러 가지 문제점들이 발생하였다. 예를 들면, 레지스트 패턴 불량, 선폭 거칠기(line width roughness: LWR)의 수치 증대, 패턴 쓰러짐과 같은 결함(defect)들로 인한 반도체 소자의 수율 저하를 들 수 있다.

[4]

- [5] 30 nm 이하 패턴 해상력의 반도체 디바이스를 생산하기 위해서, 노광원의 파장이 13.4 nm인 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 기술이 이용되고 있으며, 상기 기술을 사용하기 위해서는 앞서 언급했던 결함들로 인한 문제점을 극복해야 한다. 레지스트 스کم(scum), 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대, 패턴 쓰러짐 등의 현상은 포토레지스트 조성물의 성능 저하에 의해 발생하는 것이 대부분이지만, 세정 기술을 통해서 상기 결함들을 극복할 수 있다. 예를 들면, 일반적으로 공정 진행 시 순수(세정액)를 사용하여 세정을 진행하고 있으나, 계면활성제를 상기 세정액에 첨가하여 세정액의 표면장력을 줄이면, 스핀 아웃을 통한 웨이퍼 건조 시 발생하는 패턴 쓰러짐을 방지할 수 있고, 계면활성제의 친수기에 의한 레지스트 패턴에서 기인되는 부분적으로 용해되지 않은 불용성의 고분자들이 함께 제거되어, 결과적으로 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 억제시키는 경우도 있다. 그러나, 상기 세정 방법은 패턴 상부를 라운딩 처리(각진 부분이 둥글게 되는 현상)하는 원인이 되므로, 얻고자 하는 패턴 모양을 얻지 못할 수 있으며, 패턴 모양의 변형에 의하여, 에칭 공정 진행 시 패턴의 식각 저항성이 저하되고, 또 다른 문제점들이 발생할 수 있다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서, 본 발명의 목적은, 포토레지스트 패턴의 패턴 쓰러짐 및 선폭

거칠기(LWR)의 수치 증대를 방지하고, 패턴 표면을 경화시켜 식각 저항성을 높일 수 있는 포토리소그래피용 세정액 조성물을 제공하는 것이다.

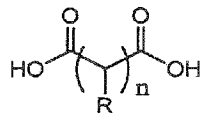
[8]

과제 해결 수단

[9] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 산성 단분자 화합물; 및 용매를 포함하는 포토리소그래피용 세정액 조성물(이하, 필요에 따라, 제1 세정액 조성물이라 한다)을 제공한다.

[10] [화학식 1]

[11]



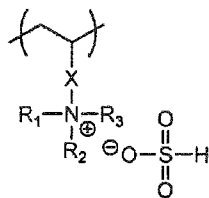
[12] 상기 화학식 1에서, R은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 알킬기(-OH), 메틸기(-CH₃), 술폰산기(-SO₃H) 또는 아민기(-NH₂)이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

[13]

[14] 또한, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자; 및 용매를 포함하는 포토리소그래피용 세정액 조성물(이하, 필요에 따라, 제2 세정액 조성물이라 한다)을 제공한다.

[15] [화학식 3]

[16]



[17] 상기 화학식 3에서, R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소 원자(H) 또는 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이고, X는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은, 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 상기 포토레지스트 패턴을 상기 포토리소그래피용 세정액 조성물로 세정하는 단계; 및 상기 세정된 포토레지스트 패턴을 건조하고, 110 내지 200 °C로 가열(하드 베이크)하여, 포토레지스트 표면을 경화시키는 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.

[20]

발명의 효과

[21] 본 발명에 따른 제1 세정액 조성물은 산성 단분자 화합물을 포함하고, 본

발명에 따른 제2 세정액 조성물은 염 형태의 수용성 고분자를 포함하는 것으로서, 세정 및 가열 과정을 통하여 포토레지스트 패턴의 패턴 쓰러짐 및 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 방지하고, 패턴 표면을 경화시켜 식각 저항성을 높일 수 있다.

[22]

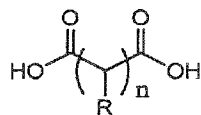
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[24] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 세정액 조성물(제1 세정액 조성물)은 하기 화학식 1로 표시되는 산성 단분자 화합물, 및 용매를 포함한다.

[25] [화학식 1]

[26]

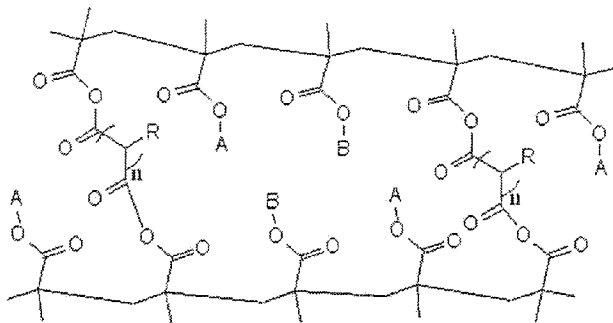
[27] 상기 화학식 1에서, R은 각각 독립적으로 수소 원자(H), 알킬기(-OH), 메틸기(-CH₃), 술폰산기(-SO₃H) 또는 아민기(-NH₂)이고, n은 1 내지 10의 정수이다. 즉, n이 2 이상일 경우, 각 n 반복단위의 R은 동일하거나 다를 수 있다.

[28]

[29] 본 발명에 사용되는 산성 단분자 화합물은, 가열(하드 베이킹(hard bake)) 시 포토레지스트 패턴 표면의 감광성 고분자와 가교 반응하여(하기 화학식 2 참조) 포토레지스트 패턴 표면을 경화시킬 수 있다. 상기 산성 단분자 화합물의 함량은, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물에 대하여, 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%이다. 상기 산성 단분자 화합물의 함량이 0.001 중량% 미만이면, 가열 시에도 패턴 표면이 경화되지 않을 우려가 있고, 5 중량%를 초과하면, 산성도 증가에 의해 포토레지스트 패턴이 손상될 우려가 있다.

[30] [화학식 2]

[31]

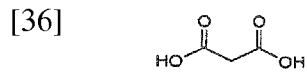


[32] 상기 화학식 2에서, R 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, A 및 B는 통상적인 감광성 고분자에 포함되는 작용기(functional group)를 나타낸다.

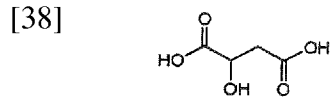
[33]

[34] 상기 화학식 1로 표시되는 산성 단분자 화합물의 대표적인 예로는, 하기 화학식 1a 내지 1k로 표시되는 산성 단분자 화합물을 예시할 수 있다.

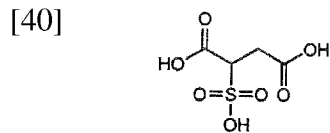
[35] [화학식 1a]



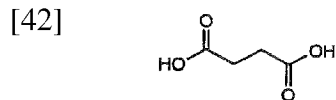
[37] [화학식 1b]



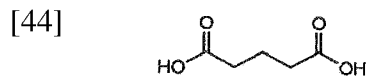
[39] [화학식 1c]



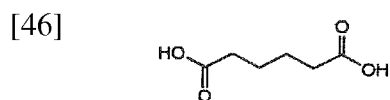
[41] [화학식 1d]



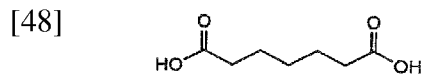
[43] [화학식 1e]



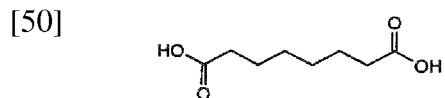
[45] [화학식 1f]



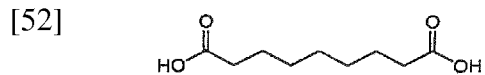
[47] [화학식 1g]



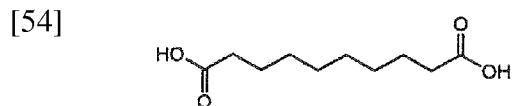
[49] [화학식 1h]



[51] [화학식 1i]

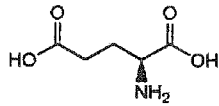


[53] [화학식 1j]



[55] [화학식 1k]

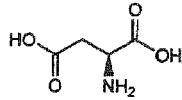
[56]



[57]

[화학식 11]

[58]



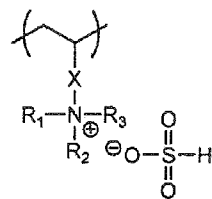
[59]

한편, 본 발명에 따른 포토리소그래피용 세정액 조성물(제2 세정액 조성물)은 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자 및 용매를 포함한다.

[60]

[화학식 3]

[61]



[62]

상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 수소 원자(H) 또는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기, 예를 들면, 알킬기 또는 아릴기, 바람직하게는 알킬기이고, X는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 10, 더욱 바람직하게는 1 내지 5의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기, 예를 들면, 알킬렌기 또는 아릴렌기, 바람직하게는 알킬렌기이며, R_1 내지 R_3 및 X는 서로 연결되어 환형 구조를 형성할 수도 있다.

[63]

[64]

본 발명에 사용되는 수용성 고분자는, 염형태의 수용성 단량체를 포함하는 것으로서, 가열(하드 베이킹(hard bake)) 시 포토레지스트 패턴 표면의 감광성 고분자와 가교 반응하여 포토레지스트 패턴 표면을 경화시킬 수 있다. 본 발명의 수용성 고분자를 구성하는 전체 반복단위에 대하여, 상기 화학식 3의 반복단위의 몰%는 1 내지 100몰%, 바람직하게는 10 내지 90몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 80몰%이며, 나머지 반복단위는 수용성 고분자에 사용되는 통상의 반복단위를 포함할 수 있다.

[65]

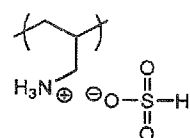
[66]

상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위의 대표적인 예로는, 하기 화학식 3a 내지 3b로 표시되는 반복단위를 예시할 수 있다.

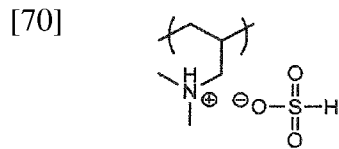
[67]

[화학식 3a]

[68]



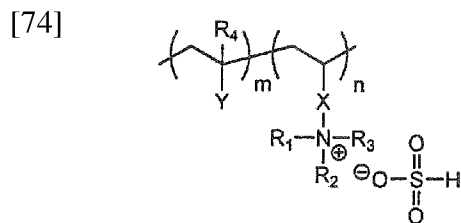
[69] [화학식 3b]



[71]

[72] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자의 바람직한 예로는, 하기 화학식 4로 표시되는 수용성 고분자를 예시할 수 있다.

[73] [화학식 4]



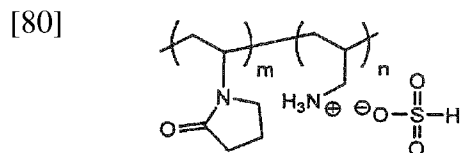
[75] 상기 화학식 4에서, R_1 내지 R_3 및 X는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같고, R_4 는 수소 원자(H) 또는 메틸기(-CH₃)이고, Y는 히드록시기(-OH), 아민기(-NH₂), 2차 및 3차 아민기(NH, N), 카보닐기(-C(=O)-), 에스테르기(-C(=O)O-) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 탄소수 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 7의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이며, m 및 n은 상기 수용성 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, 각각 0 내지 99몰% 및 1 내지 100몰%이고, 바람직하게는 각각 10 내지 90몰% 및 10 내지 90몰%이고, 더욱 바람직하게는 각각 20 내지 80몰% 및 20 내지 80몰%이다.

[76]

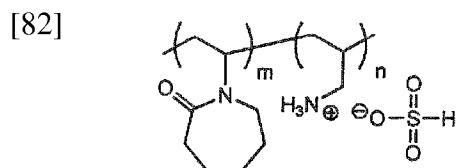
[77] 상기 화학식 4로 표시되는 수용성 고분자의 대표적인 예로는, 하기 화학식 4a 내지 4h로 표시되는 수용성 고분자를 예시할 수 있다.

[78]

[79] [화학식 4a]

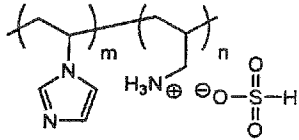


[81] [화학식 4b]

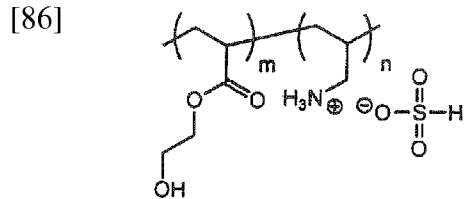


[83] [화학식 4c]

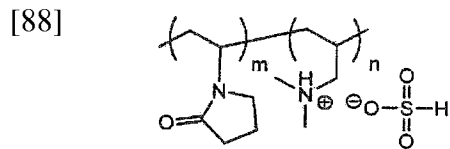
[84]



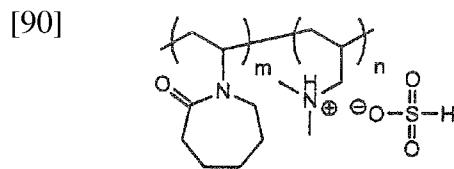
[85] [화학식 4d]



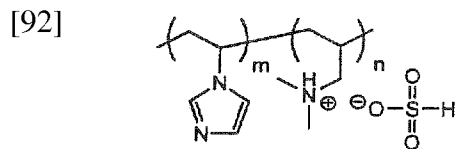
[87] [화학식 4e]



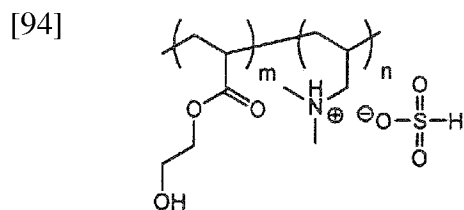
[89] [화학식 4f]



[91] [화학식 4g]



[93] [화학식 4h]



[95] 상기 화학식 4a 내지 4h에서, m 및 n은 상기 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[96]

[97] 상기 수용성 고분자는 통상의 중합방법으로 제조될 수 있으며, 예를 들어, 하기 제조예와 같은 방법에 따라 제조할 수 있다. 상기 수용성 고분자의 중량평균분자량은 바람직하게는 1,000 내지 100,000, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 10,000, 가장 바람직하게는 1,000 내지 5,000이다. 상기 수용성 고분자의 중량평균분자량이 1,000 미만이면, 가열(하드 베이킹) 시에도 패턴 표면이 경화되지 않을 우려가 있고, 중량평균분자량이 100,000을 초과하면, 수용성 고분자의 물에 대한 용해성이 떨어져 찌꺼기(scum)성 결함(defect)이 발생할

우려가 있다.

[98]

[99] 상기 수용성 고분자의 함량은, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물에 대하여, 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.005 내지 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 0.1 중량%이다. 상기 수용성 고분자의 함량이 0.001 중량% 미만이면, 가열(하드 베이킹) 시에도 패턴 표면이 경화되지 않을 우려가 있고, 5 중량%를 초과하면, 찌꺼기(scum)성 결함(defect)이 발생할 우려가 있다.

[100]

[101] 본 발명에 사용되는 용매는, 포토레지스트 패턴을 세정하기 위한 것으로서, 물(순수(pure water))을 사용할 수 있으며, 필요에 따라, 물과 수용성 유기 용매를 혼합한 혼합 용매를 사용할 수 있다. 상기 수용성 유기 용매로는, 1가(價) 또는 다가(多價) 알코올계 유기 용매를 사용할 수 있으며, 상기 1가 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol: IPA) 등을 예시할 수 있고, 상기 다가 알코올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 글리세린, 이들의 알킬에테르화물 또는 에스테르화물 등을 예시할 수 있다. 상기 용매의 함량은 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물에 대하여 상기 산성 단분자 화합물을 제외한 나머지 성분이며, 상기 용매로서, 상기 혼합 용매를 사용 시, 상기 수용성 유기 용매의 함량은, 전체 용매에 대하여, 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%이다. 상기 혼합 용매 사용 시, 상기 수용성 유기 용매의 함량이 전체 용매에 대하여 50 중량%를 초과하면, 용매에 포토레지스트 패턴이 용해되어 패턴 왜곡 현상이 나타날 우려가 있다.

[102]

[103] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 세정액 조성물은, 필요에 따라, 계면활성제 등의 첨가물을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 계면활성제는 세정액 조성물의 표면 장력을 낮추기 위한 것으로서, 예를 들면, 세정액 조성물을 스핀 드라이(spin-dry)시킬 때에 발생하는 패턴 간의 응력을 낮춤으로써 패턴 쓰러짐(pattern collapse)을 억제한다. 상기 계면활성제로는 통상의 수용성 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들면, 수용성 음이온성 계면활성제, 수용성 비이온성 계면활성제, 수용성 양이온성 계면활성제, 수용성 양쪽성이온 계면활성제 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 수용성 음이온성 계면활성제의 구체적인 예로는, 라우릴황산트리에탄올아민, 라우릴황산암모늄, 트리에탄올 아민 폴리옥시에틸렌 알킬에테르 설페이트(triethanol amine polyoxyethylene alkyl ether sulfates) 등을 예시할 수 있고, 상기 수용성 비이온성 계면활성제로의 구체적인 예로는, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌고급알코올에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르,

폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리옥시알킬렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 유도체, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노올레에이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레에이트, 테트라올레인산폴리옥시에틸렌소르비트, 폴리에틸렌글리콜모노라우레이트, 폴리에틸렌글리콜모노스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 폴리에틸렌글리콜모노올레에이트, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 알칸올아미드 등을 예시할 수 있고, 상기 수용성 양이온성 계면활성제로의 구체적인 예로는 코코넛아민아세테이트(coconut amine acetate), 스테아릴아민아세테이트(stearyl amine acetate) 등을 예시할 수 있으며, 상기 수용성 양쪽성이온 계면활성제의 구체적인 예로는, 라우릴베타인, 스테아릴베타인, 라우릴디메틸아민옥사이드(lauryl dimethyl amineoxide: RDMAO), 2-알킬-N-카르복시 메틸-N-히드록시에틸이미다졸리늄베타인 등을 예시할 수 있다. 또한, 상용화된 계면활성제로서, 3M사의 NOVEC 4200, FC-4430 등, Dupont사의 FSN, FSO 등, Air-product사의 S-465, S-485W 등, Rhodia사의 25R2, L-62 등, NEOS사의 212M, 215M 등, DIC사의 F-410, F-477 등, WAKO사의 NCW1001, NCW1002 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[104] 상기 계면활성제를 사용할 경우, 상기 계면활성제의 함량은, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물 100중량부에 대하여, 0.001 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.001 내지 1 중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량부, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.1 중량부이다. 상기 계면활성제의 함량이 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물 100 중량부에 대하여, 0.001 중량부 미만이면, 패턴 쓰러짐이 발생할 우려가 있고, 5 중량부를 초과하면, 불순물로 작용할 우려가 있다.

[105]

[106] 본 발명에 따른 세정액 조성물은, 통상적인 포토리소그래피 공정의 세정 공정에 사용될 수 있으며, 세정 후 가열 과정을 통해 형성된 포토레지스트 패턴 표면을 경화시킬 수 있다. 예를 들어, 본 발명에 따른 포토레지스트 패턴 형성 방법은, (a) 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 단계, (b) 상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계, (c) 상기 포토레지스트 패턴을 상기 포토리소그래피용 세정액 조성물로 세정하는 단계, 및 (d) 상기 세정된 포토레지스트 패턴을 스핀 아웃(spin out, 스핀 드라이(spin dry)) 등의 방법으로 건조하고, 110 내지 200 °C, 바람직하게는 130 내지 150 °C로 가열(하드 베이킹(hard bake))하여, 포토레지스트 표면을 경화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[107]

[108] 상기 포토레지스트 패턴 형성 방법에서, 포토레지스트 패턴의 세정은 순수를 이용한 1차 세정 후, 본 발명의 세정액 조성물에 의한 2차 세정에 의한 것일 수 있으며, 상기 가열(하드 베이킹) 과정 시, 가열 온도가 110 °C 미만이면, 패턴이 경화되지 않을 우려가 있고, 가열 온도가 200 °C를 초과하면, 레지스트 자체의 열 분해에 의해 패턴이 붕괴될 우려가 있다.

[109]

발명의 실시를 위한 형태

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

[111]

[112] [실시예 1~42, 비교예 1~4] 포토리소그래피용 세정액 조성물의 제조 및 평가

[113] A. 포토리소그래피용 세정액 조성물의 제조

[114] 하기 표 1 내지 4의 조성에 따라, 산성 단분자 화합물, 용매 및 계면활성제를 4시간 동안 혼합하여, 산성 단분자 화합물 및 계면활성제를 용매에 완전히 용해시킨 후, 0.1 μ m 크기의 기공을 갖는 수용성 필터로 여과하여 포토리소그래피용 세정액 조성물을 제조하였다.

[115]

[116] B. 포토레지스트 패턴 형성 및 세정액 조성물의 평가

[117] (a) 포토레지스트 패턴 형성 및 세정액 조성물 평가를 위하여, 다음과 같이 감광성 고분자를 합성하였다. 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트(2-methyl-2-adamantyl methacrylate) 117.2 g (0.5 mol), 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate) 23.6 g (0.1 mol), 2-옥소테트라하이드로퓨란-2-일 메타아크릴레이트(2-oxotetrahydrofuran-3-yl methacrylate) 68.0 g (0.4 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 6.6 g을 무수 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran: THF) 125 g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거한 다음, 반응물을 68 °C에서 24 시간 동안 중합시켰다. 중합이 완결된 후, 과량의 디에틸에테르에 반응 용액을 천천히 떨어뜨려 침전시키고, 침전물을 다시 테트라히드로퓨란(THF)에 용해시킨 후, 디에틸에테르에 재침전시켜 포토레지스트용 감광성 고분자(terpolymer)를 얻었다(수율: 53 %, 중량평균분자량(Mw): 8,500, 다분산지수(PDI): 1.8).

[118]

[119] (b) 다음으로, 상기 (a)에서 합성한 감광성 고분자, 광산발생제로서, 상기 감광성 고분자 100 중량부에 대하여 10 중량부의 디페닐과라톨루에닐설폰늄 노나플레이트(TPS-NF), 염기 안정제(quencher)로서, 상기 광산발생제 100

중량부에 대하여 20 중량부의 트리에탄올아민을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)에 넣고 12시간 이상 교반하여 완전히 녹인 후, 0.01 μm 크기의 기공을 갖는 나일론 재질 필터 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene: PTFE) 재질 필터에 순차적으로 여과시켜, 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[120]

[121] (c) 상기 (b)에서 제조된 포토레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼의 피식각층 상부에 스핀 코팅하여, 포토레지스트 박막(필름)을 형성한 다음, 100 °C에서 60 초 동안 가열(프리베이킹(prebaking))하고, (i) 개구수(Numerical Aperture: N.A.) 0.85인 ArF ASML 1200B 장비로 노광하거나(실시에 1 내지 37, 비교예 1 내지 2), (ii) 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 노광기로 노광(실시에 38 내지 42, 비교예 3 내지 4)한 다음, 125 °C에서 60초 동안 가열(post exposure bake: PEB)하였다. 이렇게 베이킹(가열)한 웨이퍼를 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액으로 30초간 현상함으로써, (i) 필름 두께 140 nm, 선폭 70 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(비교예 1 내지 2) 또는 (ii) 필름 두께 60 nm, 선폭 30 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(비교예 3 내지 4)을 형성하였다. 상기 포토레지스트 필름 두께는 KLA사의 측정장비인 Opti-2600을 사용하여 측정하였고, 전자현미경(Critical Dimension Scanning Electron Microscope: CD-SEM, 장치명: S9220, 제조사: Hitachi사)을 사용하여, 형성된 패턴의 패턴 쓰러짐 선폭(단위: nm) 및 선폭 거칠기(LWR, 단위: nm)를 측정하였다. 여기서, 패턴 쓰러짐의 판단기준은 L/S 패턴의 맨 끝 가장자리 패턴이 쓰러지는 포인트(point)를 측정하여 산출하였다. 또한, 선폭이 아닌 바닥(bottom)에 존재하는 레지스트 스컴(scum)도 선폭 거칠기(LWR) 수치에 영향을 주므로, 선폭 거칠기(LWR)가 개선(감소)된다는 것은 레지스트 스컴(scum)도 개선됨을 의미한다. 상기 결과를 하기 표 1 및 표 4에 나타내었다.

[122]

[123] (d) 상기 (c)와 동일하게 포토레지스트 패턴을 현상한 다음, 순수로 30초 동안 세정하고, 상기 A 단계에서 제조한 세정액 조성물을 현상된 포토레지스트 패턴 표면에 뿌리고 15초 동안 접촉시킨 다음, 스핀 드라이를 통해서 웨이퍼를 건조한 후, 110 내지 160 °C에서 가열(하드 베이킹)하여 (i) 필름 두께 140 nm, 선폭 70 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(실시에 1 내지 37) 또는 (ii) 필름 두께 60 nm, 선폭 30 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(실시에 38 내지 42)을 형성하였다. 상기 (c)와 동일한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 패턴 쓰러짐 선폭(단위: nm) 및 선폭 거칠기(LWR, 단위: nm)를 평가하여 하기 표 1 내지 4에 나타내었으며, 실시에 1 내지 12의 경우, 상대 식각속도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 여기서, 상대 식각속도는 비교예 1을 기준으로 환산한 값이며, 식각속도 측정 조건은 BT(breakthrough) : CF₄(10 sec), ME(main etch) : Cl₂

/HBr/O₂(30 sec)로 진행하였다.

[124] 표 1

[Table 1]

	산성 단분자 화합물		계면활성제		가열 온도 (℃)	용매비율 순수:알코올		패턴 쓰러 짐 선폭	선폭 거칠 기 (nm)	상대 식각 속도
	화학식	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		알코올	비율			
비교예 1	-	-	-	-	-	-	100:0	74 nm	5.4	1
비교예 2	-	-	-	-	150	-	100:0	흐름	-	-
실시예 1	1a	1000	S-465	1000	150	-	100:0	60 nm	3.2	0.91
실시예 2	1b	1000	S-465	1000	150	-	100:0	61 nm	4.0	0.91
실시예 3	1c	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	4.0	0.82
실시예 4	1d	1000	S-465	1000	150	-	100:0	65 nm	3.9	0.91
실시예 5	1e	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	4.1	0.90
실시예 6	1f	1000	S-465	1000	150	-	100:0	59 nm	4.1	0.92
실시예 7	1g	1000	S-465	1000	150	-	100:0	63 nm	3.5	0.90
실시예 8	1h	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	3.4	0.90
실시예 9	1i	1000	S-465	1000	150	-	100:0	68 nm	4.2	0.90
실시예 10	1j	1000	S-465	1000	150	-	100:0	65 nm	4.1	0.91
실시예 11	1k	1000	S-465	1000	150	-	100:0	60 nm	4.0	0.89
실시예 12	1l	1000	S-465	1000	150	-	100:0	59 nm	3.8	0.88

[125] 표 2

[Table 2]

	산성 단분자 화합물		계면활성제		가열 온도 (℃)	용매비율 (순수:알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠 기 (nm)
	화학 식	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		알코올	비율		
실시예 13	1c	500	S-465	1000	150	-	100:0	63 nm	4.2
실시예 14	1c	5000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	3.9
실시예 15	1c	1000	S-465	1000	110	-	100:0	62 nm	4.0
실시예 16	1c	1000	S-465	1000	120	-	100:0	62 nm	4.1
실시예 17	1c	1000	S-465	1000	130	-	100:0	62 nm	4.0
실시예 18	1c	1000	S-465	1000	140	-	100:0	62 nm	4.0
실시예 19	1c	1000	S-465	1000	160	-	100:0	62 nm	3.8
실시예 20	1c	1000	FSN	1000	150	-	100:0	63 nm	4.5
실시예 21	1c	1000	FSO	1000	150	-	100:0	64 nm	4.6
실시예 22	1c	1000	25R2	1000	150	-	100:0	64 nm	4.2
실시예 23	1c	1000	L-62	1000	150	-	100:0	63 nm	4.1
실시예 24	1c	1000	212M	1000	150	-	100:0	63 nm	4.6
실시예 25	1c	1000	Novec 4200	1000	150	-	100:0	62 nm	4.2

[126] 표 3

[Table 3]

	실험예	산성 단분자 화합물		계면활성제		가열 온도 (℃)	용매비율 (순수:알코올)		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠기 (nm)
		화학식	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		알코올	비율		
	26	1c	1000	FC-4430	1000	150℃	-	100:0	63 nm	4.3
	27	1c	1000	F-410	1000	150℃	-	100:0	58 nm	3.9
	28	1c	1000	F-477	1000	150℃	-	100:0	58 nm	4.2
	29	1c	1000	NCW1001	1000	150℃	-	100:0	58 nm	4.8
	30	1c	1000	NCW1002	1000	150℃	-	100:0	59 nm	5.0
	31	1c	1000	RDMAO	1000	150℃	-	100:0	59 nm	3.5
	32	1c	1000	S-465	1000	150℃	메탄올	90:10	58 nm	3.7
	33	1c	1000	S-465	1000	150℃	메탄올	70:30	58 nm	3.5
	34	1c	1000	S-465	1000	150℃	에탄올	90:10	57 nm	3.6
	35	1c	1000	S-465	1000	150℃	에탄올	70:30	57 nm	3.4
	36	1c	1000	S-465	1000	150℃	IPA	90:10	58 nm	3.9
	37	1c	1000	S-465	1000	150℃	IPA	70:30	59 nm	3.5

[127] 표 4

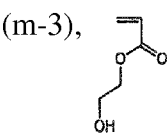
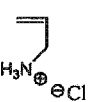
[Table 4]

	산성 단분 화합물		계면활성제		가열 온도 (℃)	용매비율		패턴 쓰러짐 선폭	선폭 거칠 기 (nm)
	화학식	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		순수:알코올			
						알코올	비율		
비교예 3	-	-	-	-	-	-	100:0	24 nm	5.4
비교예 4	-	-	-	-	150	-	100:0	흐름	-
실시예 38	1b	1000	S-465	1000	150	-	100:0	20 nm	3.5
실시예 39	1c	1000	S-465	1000	150	-	100:0	20 nm	3.4
실시예 40	1d	1000	S-465	1000	150	-	100:0	21 nm	3.5
실시예 41	1f	1000	S-465	1000	150	-	100:0	20 nm	3.9
실시예 42	1k	1000	S-465	1000	150	-	100:0	21 nm	4.0

[128] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 세정액 조성물을 사용하지 않고 150 °C로 가열(hard bake) 진행 시(비교예 2 및 4), 높은 가열 온도에 의해 포토레지스트 패턴이 망가져(패턴 흐름) 공정 진행이 어려우나, 본 발명의 세정액 조성물을 사용하는 경우, 패턴 표면 경화(식각 저항성 증가)에 의한 패턴 손상이 없고, 효과적으로 패턴의 패턴 쓰러짐 및 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 방지할 수 있음을 알 수 있다.

[129]

[130] [제조예 1 내지 12] 수용성 고분자의 합성

[131] 하기 표 5의 구성에 따라, m 반복단위의 단량체( (m-1),  (m-2),  (m-3),  (m-4)) 및 n 반복단위의 단량체( (n-1),  (n-2))를

반응용매인 메탄올(methanol)에 녹인 후, 질소 가스 분위기 하에서, 전체 단량체

100 중량부에 대하여, 20 중량부의 개시제(제품명: V-601, 제조사: Wako Pure Chemical Inc. 일본)을 추가하고 혼합한 후, 70 °C에서 12시간 동안 중합시켰다. 중합 완료 후, 반응용매에 고형화되어 있는 고분자를 분리하여 건조시켰다. 상기 n-1 단량체를 사용한 경우, 건조된 고분자를 순수물에 20 중량%로 용해시킨 후, 이온교환수지에 통과시켜 염소(Cl)이온을 제거하였다. 다음으로, 중합된 고분자의 n 반복단위와 동등 비율(몰비율)의 황산을 첨가하고, 12시간 동안 교반하여 염 형태의 수용성 고분자를 얻었다. 얻어진 수용성 고분자의 중량평균분자량(Mw), 다분산지수(polydispersity index: PDI) 및 수율을 하기 표 5에 나타내었다.

[132] 표 5

[Table 5]

	m 단량체		n 단량체		m:n 몰비율	개시제	반응 용매	Mw	PDI	수율
	종류	사용량	종류	사용량						
제조예 1	-	-	n-1	20g	0:100	4.0	80g	2,400	1.52	60%
제조예 2	-	-	n-2	20g	0:100	4.0	80g	3,200	1.48	52%
제조예 3	m-1	38.9g	n-1	20g	50:50	11.8	80g	3,500	1.54	50%
제조예 4	m-2	48.8g	n-1	20g	50:50	13.8	80g	3,400	1.50	43%
제조예 5	m-3	33.0g	n-1	20g	50:50	10.6	80g	2,900	1.51	52%
제조예 6	m-4	40.7g	n-1	20g	50:50	12.1	80g	3,200	1.62	77%
제조예 7	m-1	26.1g	n-2	20g	50:50	9.2	80g	3,300	1.64	75%
제조예 8	m-2	32.7g	n-2	20g	50:50	10.5	80g	4,000	1.65	60%
제조예 9	m-3	22.1g	n-2	20g	50:50	8.4	80g	3,900	1.62	64%
제조예 10	m-4	27.3g	n-2	20g	50:50	9.5	80g	4,200	1.52	66%
제조예 11	m-4	10.2g	n-1	20g	20:80	6.0	80g	3,800	1.52	60%
제조예 12	m-4	40.7g	n-1	5g	80:20	9.1	80g	3,200	1.52	62%

[133] [실시에 51~85, 비교예 11~14] 포토리소그래피용 세정액 조성물의 제조 및 평가

[134] A. 포토리소그래피용 세정액 조성물의 제조

[135] 하기 표 6 내지 8의 조성에 따라, 수용성 고분자, 용매 및 계면활성제를 4시간 동안 혼합하여, 수용성 고분자 및 계면활성제를 용매에 완전히 용해시킨 후, 0.1 μm 크기의 기공을 갖는 수용성 필터로 여과하여 포토리소그래피용 세정액 조성물을 제조하였다.

[136]

[137] B. 포토리소그래피용 세정액 조성물의 평가

[138] (a) 포토리소그래피용 세정액 조성물 평가를 위하여, 다음과 같이 감광성 고분자를 합성하였다. 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트 (2-methyl-2-adamantyl methacrylate) 117.2 g (0.5 mol), 3-히드록시-1-아다만틸 메타크릴레이트(3-hydroxy-1-adamantyl methacrylate) 23.6 g (0.1 mol), 2-옥소테트라하이드로퓨란-2-일 메타아크릴레이트(2-oxotetrahydrofuran-3-yl methacrylate) 68.0 g (0.4 mol) 및 아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 6.6 g을 무수 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF) 125 g에 용해시키고, 동결방법으로 앰플(ampoule)을 사용하여 가스를 제거한 다음, 반응물을 68 °C에서 24시간 동안 중합시켰다. 중합이 완결된 후, 과량의 디에틸에테르에 반응 용액을 천천히

떨어뜨려 침전시키고, 침전물을 다시 테트라히드로퓨란(THF)에 용해시킨 후, 디에틸에테르에 재침전시켜 포토레지스트용 감광성 고분자(terpolymer)를 얻었다(수율: 53%, 중량평균분자량(Mw): 8,500, 다분산지수(PDI): 1.8).

[139]

[140] (b) 다음으로, 상기 (a)에서 합성한 감광성 고분자, 광산발생제로서, 상기 감광성 고분자 100 중량부에 대하여 10 중량부의 디페닐파라톨루에닐설폰 나노플레이트(TPS-NF), 염기 안정제(quencher)로서, 상기 광산발생제 100 중량부에 대하여 20 중량부의 트리에탄올아민을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)에 넣고 12시간 이상 교반하여 완전히 녹인 후, 0.01 μm 크기의 기공을 갖는 나일론 재질 필터 및 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene: PTFE) 재질 필터에 순차적으로 여과시켜, 포토레지스트 조성물을 제조하였다.

[141]

[142] (c) 상기 (b)에서 제조된 포토레지스트 조성물을, 실리콘 웨이퍼의 피식각층 상부에 스핀 코팅하여, 포토레지스트 박막(필름)을 형성한 다음, 100 °C에서 60초 동안 가열(프리베이킹(prebaking))하고, (i) 개구수(Numerical Aperture: N.A.) 0.85인 ArF ASML 1200B 장비로 노광하거나(실시에 51 내지 80, 비교예 11 내지 12), (ii) 극자외선 리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 노광기로 노광(실시에 81 내지 85, 비교예 13 내지 14)한 다음, 125 °C에서 60초 동안 가열(post exposure bake: PEB)하였다. 이렇게 베이킹(가열)한 웨이퍼를 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액으로 30초간 현상함으로써, (i) 필름 두께 140 nm, 선폭 70 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(비교예 11 내지 12) 또는 (ii) 필름 두께 60 nm, 선폭 30 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(비교예 13 내지 14)을 형성하였다. 상기 포토레지스트 필름 두께는 KLA사의 측정장비인 Opti-2600을 사용하여 측정하였고, 전자현미경(Critical Dimension Scanning Electron Microscope: CD-SEM, 장치명: S9220, 제조사: Hitachi사)을 사용하여, 형성된 패턴의 패턴 쓰러짐 선폭(단위: nm) 및 선폭 거칠기(LWR, 단위: nm)를 측정하였다. 여기서, 패턴 쓰러짐의 판단기준은 L/S 패턴의 맨 끝 가장자리 패턴이 쓰러지는 포인트(point)를 측정하여 산출하였다. 또한, 선폭이 아닌 바닥(bottom)에 존재하는 레지스트 스컴(scum)도 선폭 거칠기(LWR) 수치에 영향을 주므로, 선폭 거칠기(LWR)가 개선(감소)된다는 것은 레지스트 스컴(scum)도 개선됨을 의미한다. 상기 결과를 하기 표 6 및 표 8에 나타내었다.

[143]

[144] (d) 상기 (c)와 동일하게 포토레지스트 패턴을 현상한 다음, 순수로 30초 동안 세정하고, 상기 A 단계에서 제조한 세정액 조성물을 현상된 포토레지스트 패턴 표면에 뿌리고 15초 동안 접촉시킨 다음, 스핀 드라이를 통해서 웨이퍼를 건조한 후, 110 내지 160 °C에서 가열(하드 베이킹)하여 (i) 필름 두께 140 nm, 선폭 70 nm

의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(실시에 1 내지 30) 또는 (ii) 필름 두께 60 nm, 선폭 30 nm 의 1 : 1 라인 및 스페이스(L/S: line/space) 패턴(실시에 81 내지 85)을 형성하였다. 상기 (c)와 동일한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 패턴 쓰러짐 선폭(단위: nm) 및 선폭 거칠기(LWR, 단위: nm)를 평가하여 하기 표 6 내지 8에 나타내었으며, 실시에 51 내지 62의 경우, 상대 식각속도를 측정하여 하기 표 6에 나타내었다. 여기서, 상대 식각속도는 비교예 11을 기준으로 환산한 값이며, 식각속도 측정 조건은 BT(breakthrough) : CF₄(10sec), ME(main etch) : Cl₂ /HBr/O₂(30sec)로 진행하였다.

[145] 표 6

[Table 6]

	수용성 고분자		계면활성제		가열 온도 (℃)	용매비율		패턴 쓰러짐 선폭 (nm)	선폭 거칠기 (nm)	상대 식각 속도
	제조예	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		순수:알코올				
						알코올	비율			
비교예 11	-	-	-	-	-	-	100:0	74 nm	5.4	1
비교예 12	-	-	-	-	150	-	100:0	흐름	-	-
실시예 51	1	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62nm	3.8	0.80
실시예 52	2	1000	S-465	1000	150	-	100:0	60 nm	4.0	0.79
실시예 53	3	1000	S-465	1000	150	-	100:0	60 nm	4.0	0.79
실시예 54	4	1000	S-465	1000	150	-	100:0	61 nm	3.8	0.81
실시예 55	5	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	4.2	0.82
실시예 56	6	1000	S-465	1000	150	-	100:0	65 nm	3.9	0.82
실시예 57	7	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	4.0	0.81
실시예 58	8	1000	S-465	1000	150	-	100:0	59 nm	4.1	0.82
실시예 59	9	1000	S-465	1000	150	-	100:0	63 nm	4.0	0.81
실시예 60	10	1000	S-465	1000	150	-	100:0	62 nm	4.0	0.81
실시예 61	11	200	S-465	1000	150	-	100:0	68 nm	3.8	0.80
실시예 62	12	2000	S-465	1000	150	-	100:0	65 nm	4.1	0.79

[146] 표 7

[Table 7]

	수용성 고분자		계면활성제		가열 온도 (°C)	용매비율		패턴 쓰러짐 선 폭	선폭 거칠기 (nm)
	제조예	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		순수:알코올	알코올:비율		
실시예 63	6	500	FSN	1000	150	-	100:0	63 nm	4.8
실시예 64	6	5000	FSO	1000	150	-	100:0	64 nm	4.4
실시예 65	6	1000	25R2	1000	150	-	100:0	64 nm	4.3
실시예 66	6	1000	L-62	1000	150	-	100:0	63 nm	4.8
실시예 67	6	1000	212M	1000	150	-	100:0	63 nm	4.4
실시예 68	6	1000	Novec 4200	1000	150	-	100:0	62 nm	4.5
실시예 69	6	1000	FC-4430	1000	150	-	100:0	63 nm	4.1
실시예 70	6	1000	F-410	1000	150	-	100:0	58 nm	4.4
실시예 71	6	1000	F-477	1000	150	-	100:0	58 nm	5.0
실시예 72	6	1000	NCW1001	1000	150	-	100:0	58 nm	5.3
실시예 73	6	1000	NCW1002	1000	150	-	100:0	59 nm	3.7
실시예 74	6	1000	RDMAO	1000	150	-	100:0	59 nm	3.8
실시예 75	6	1000	S-465	1000	150	메탄올	90:10	58 nm	3.8
실시예 76	6	1000	S-465	1000	150	메탄올	70:30	58 nm	4.2
실시예 77	6	1000	S-465	1000	150	에탄올	90:10	57 nm	4.0
실시예 78	6	1000	S-465	1000	150	에탄올	70:30	57 nm	4.1
실시예 79	6	1000	S-465	1000	150	IPA	90:10	58 nm	3.9
실시예 80	6	1000	S-465	1000	150	IPA	70:30	59 nm	3.7

[147] 표 8

[Table 8]

	수용성 고분자		계면활성제		가열 온도 (°C)	용매비율		패턴 쓰러짐 선 폭	선폭 거칠기 (nm)
	제조예	함량 (ppm)	명칭	함량 (ppm)		순수:알코올	알코올:비율		
비교예 13	-	-	-	-	-	-	100:0	24 nm	5.4
비교예 14	-	-	-	-	150	-	100:0	흐름	-
실시예 81	1	1000	S-465	1000	150	-	100:0	20 nm	4.1
실시예 82	3	1000	S-465	1000	150	-	100:0	20 nm	4.2
실시예 83	4	1000	S-465	1000	150	-	100:0	21 nm	3.9
실시예 84	5	1000	S-465	1000	150	-	100:0	20 nm	4.0
실시예 85	6	1000	S-465	1000	150	-	100:0	21 nm	3.8

[148] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 세정액 조성물을 사용하지 않고 150 °C로 가열(hard bake) 진행 시(비교예 12 및 14), 높은 가열 온도에 의해 포토레지스트 패턴이 망가져(패턴 흐름) 공정 진행이 어려우나, 본 발명의 세정액 조성물을 사용할 경우, 패턴 표면 경화(식각 저항성 증가)에 의한 패턴 손상이 없고, 효과적으로 패턴의 패턴 쓰러짐 및 선폭 거칠기(LWR)의 수치 증대를 방지할 수 있음을 알 수 있다.

[149]

산업상 이용가능성

[150] 본 발명의 세정액 조성물은 미세 패턴 형성 시 발생하는 레지스트 스컴(scum), 패턴 쓰러짐 등을 방지하고, 패턴 거칠기를 개선할 수 있으므로, 극자외선

리소그래피(extreme ultraviolet lithography: EUVL) 기술을 사용한 미세패턴
형성에 유용하며, 패턴 표면 경화를 통하여 식각 저항성을 향상시킬 수 있다.

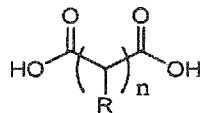
[151]

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 산성 단분자 화합물; 및
용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피용 세정액
조성물.

[화학식 1]

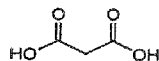


상기 화학식 1에서, R은 각각 독립적으로 수소 원자(H),
알콜기(-OH), 메틸기(-CH₃), 술폰산기(-SO₃H) 또는 아민기(-NH₂)
이고, n은 1 내지 10의 정수이다.

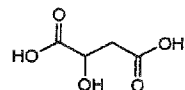
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 산성 단분자 화합물은
하기 화학식 1a 내지 1l로 표시되는 산성 단분자 화합물로
이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는
포토리소그래피용 세정액 조성물.

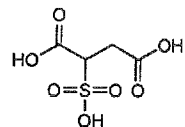
[화학식 1a]



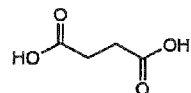
[화학식 1b]



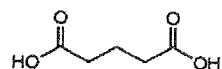
[화학식 1c]



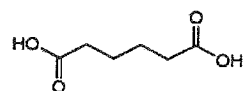
[화학식 1d]



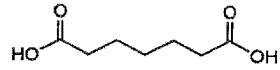
[화학식 1e]



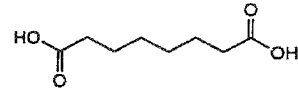
[화학식 1f]



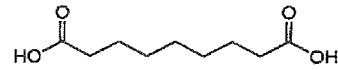
[화학식 1g]



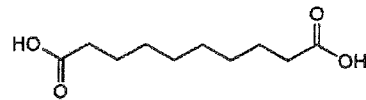
[화학식 1h]



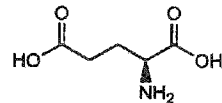
[화학식 1i]



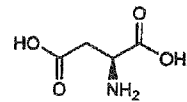
[화학식 1j]



[화학식 1k]



[화학식 1l]



[청구항 3]

제1항에 있어서, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물에 대하여, 상기 산성 단분자 화합물의 함량은 0.001 내지 5중량%이고, 나머지는 용매인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

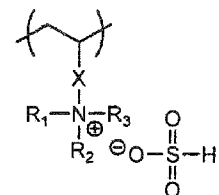
[청구항 4]

제1항에 있어서, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물 100중량부에 대하여, 계면활성제 0.001 내지 5중량부를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 5]

하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 수용성 고분자; 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피용 세정액 조성물.

[화학식 3]

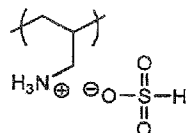


상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 수소 원자(H) 또는 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이고, X는 존재하지 않거나, 탄소수 1 내지 20의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이다.

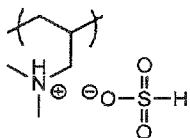
[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3a 내지 3b로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피용 세정액 조성물.

[화학식 3a]



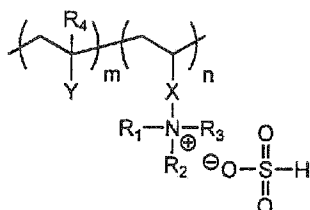
[화학식 3b]



[청구항 7]

제5항에 있어서, 상기 수용성 고분자는 하기 화학식 4로 표시되는 수용성 고분자인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[화학식 4]

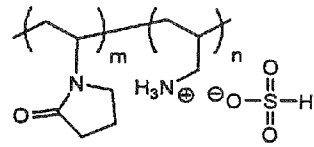


상기 화학식 4에서, R_1 내지 R_3 및 X는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 같고, R_4 는 수소 원자(H) 또는 메틸기(-CH₃)이고, Y는 히드록시기(-OH), 아민기(-NH₂), 2차 및 3차 아민기(NH, N), 카보닐기(-C(=O)-), 에스테르기(-C(=O)O-) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 선형, 분지형 또는 환형 탄화수소기이며, m 및 n은 상기 수용성 고분자를 구성하는 반복단위의 몰%로서, 각각 0 내지 99몰% 및 1 내지 100몰%이다.

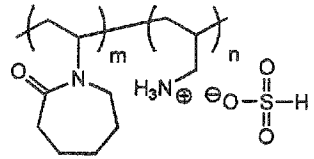
[청구항 8]

제7항에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 수용성 고분자는 하기 화학식 4a 내지 4h로 표시되는 수용성 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피용 세정액 조성물.

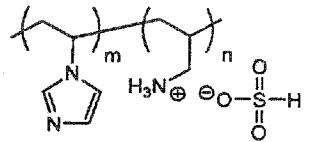
[화학식 4a]



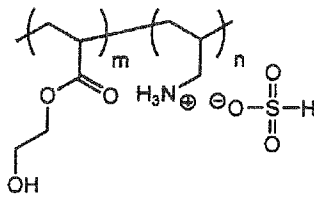
[화학식 4b]



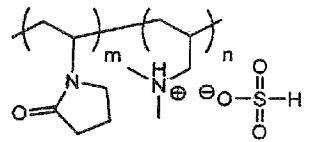
[화학식 4c]



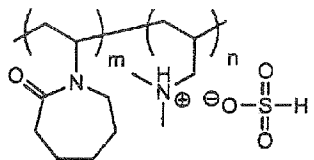
[화학식 4d]



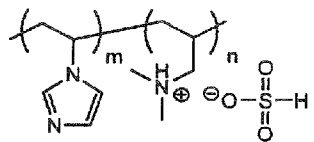
[화학식 4e]



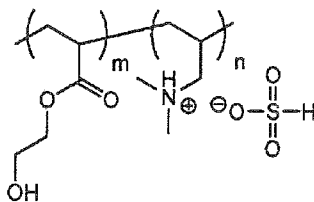
[화학식 4f]



[화학식 4g]



[화학식 4h]



상기 화학식 4a 내지 4h에서, m 및 n은 상기 화학식 4에서 정의한 바와 같다.

[청구항 9] 제5항에 있어서, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물에 대하여, 상기 수용성 고분자의 함량은 0.001 내지 5중량%이고, 나머지는 용매인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 10] 제5항에 있어서, 전체 포토리소그래피용 세정액 조성물 100중량부에 대하여, 계면활성제 0.001 내지 5중량부를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 코팅용 조성물.

[청구항 11] 피식각층이 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트 패턴을 청구항 1 내지 10의 어느 하나에 따른 포토리소그래피용 세정액 조성물로 세정하는 단계; 및

상기 세정된 포토레지스트 패턴을 건조하고, 110 내지 200°C로 가열(하드 베이킹)하여, 포토레지스트 표면을 경화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.