



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0010670
(43) 공개일자 2024년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01) C08F 210/02 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C08F 212/10 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/14 (2006.01) C08F 226/02 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)
C08F 210/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0087787

(22) 출원일자 2022년07월15일

심사청구일자 2022년07월15일

(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

우지훈

인천광역시 미추홀구 인주대로224번길 26(용현동) 303호

(74) 대리인

특허법인 고려

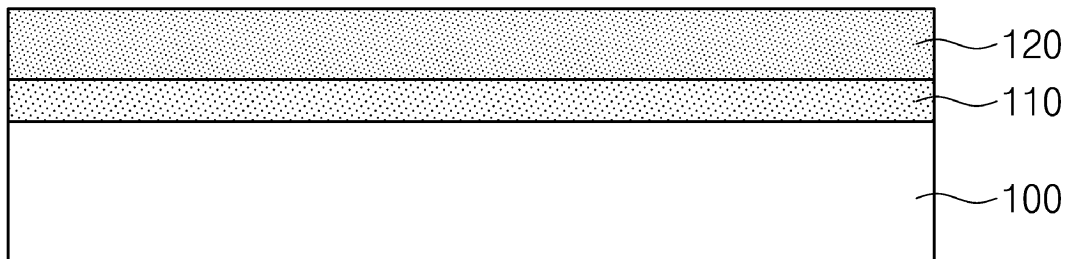
전체 청구항 수 : 총 20 항

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

(57) 요약

포토리소그래피용 언더레이어 조성물은 공중합체를 포함하되, 상기 공중합체는 제1 작용기를 갖는 제1 반복단위를 포함한다. 상기 제1 작용기는 화학식1 내지 화학식4 중 어느 하나로 표시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 212/08 (2013.01)

C08F 212/10 (2013.01)

C08F 212/22 (2022.08)

C08F 212/24 (2020.02)

C08F 220/06 (2013.01)

C08F 226/02 (2013.01)

G03F 7/0755 (2013.01)

G03F 7/092 (2013.01)

G03F 7/11 (2013.01)

명세서

청구범위

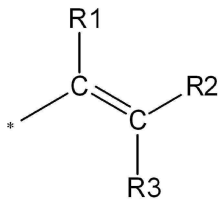
청구항 1

공중합체를 포함하되,

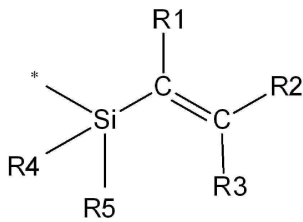
상기 공중합체는 제1 작용기를 갖는 제1 반복단위를 포함하고,

상기 제1 작용기는 화학식1 내지 화학식4 중 어느 하나로 표시되는 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

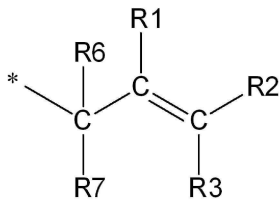
[화학식1]



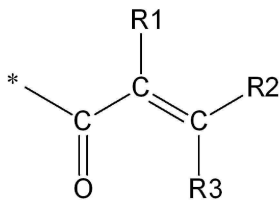
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



화학식1 내지 화학식4에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 상기 공중합체의 상기 제1 반복단위에 결합되는 부분이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 공중합체는 제2 작용기를 갖는 제2 반복단위를 더 포함하고,

상기 제2 작용기는 -NH-, -OH, -OCH₃, -COOH, 및 -SH 중 어느 하나인 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제1 반복단위 및 상기 제2 반복단위는 제1 단량체로부터 유도된 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 공중합체는 제3 반복단위를 더 포함하고,

상기 제3 반복단위는 상기 제1 단량체와 다른 제2 단량체로부터 유도된 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

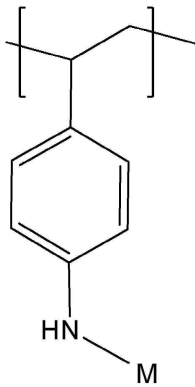
청구항 5

청구항 2에 있어서,

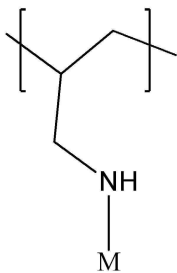
상기 제1 반복단위는 화학식5-1 내지 화학식5-20 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하고,

하기 화학식5-1 내지 화학식5-20에서, M은 상기 제1 작용기인 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

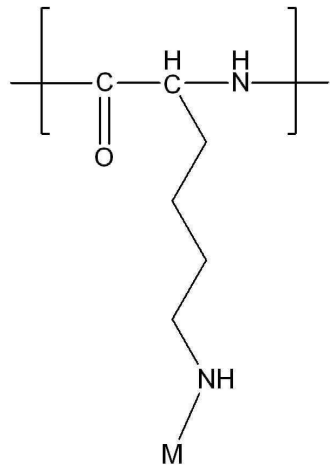
[화학식5-1]



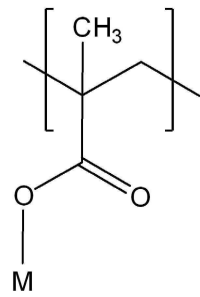
[화학식5-2]



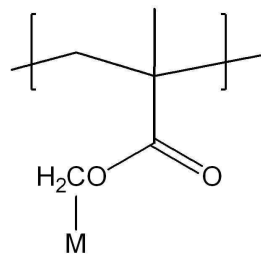
[화학식5-3]



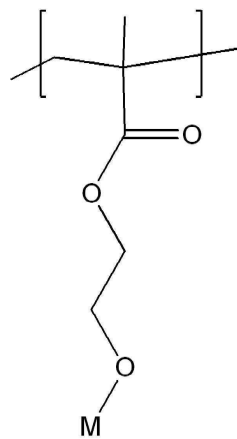
[화학식5-4]



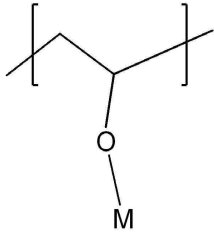
[화학식5-5]



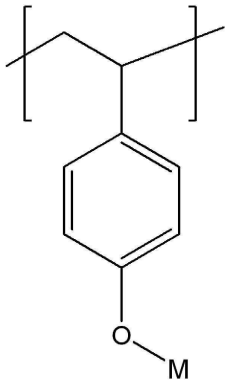
[화학식5-6]



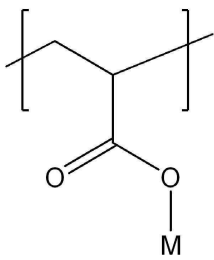
[화학식5-7]



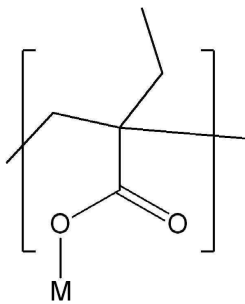
[화학식5-8]



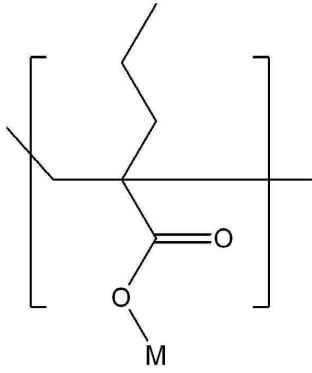
[화학식5-9]



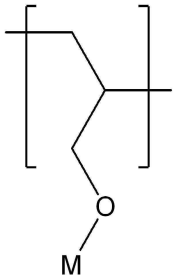
[화학식5-10]



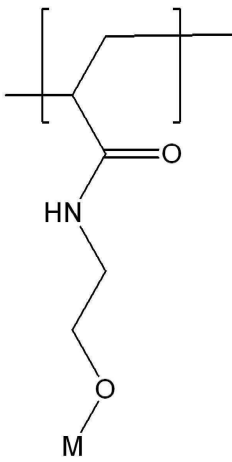
[화학식5-11]



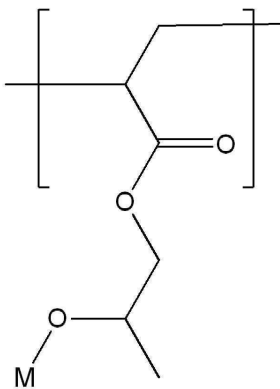
[화학식5-12]



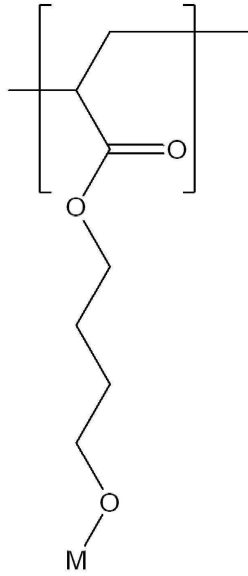
[화학식5-13]



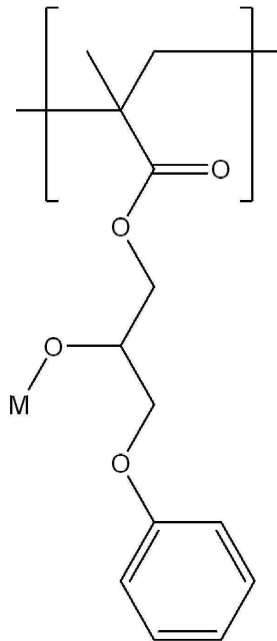
[화학식5-14]



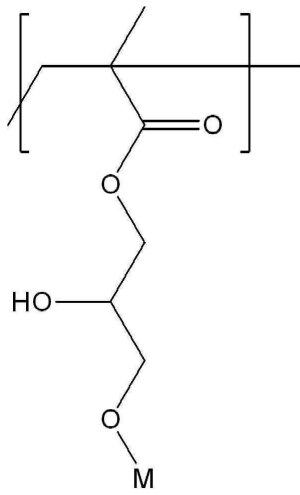
[화학식5-15]



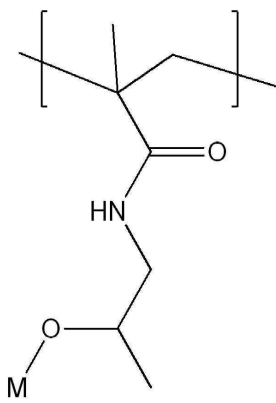
[화학식5-16]



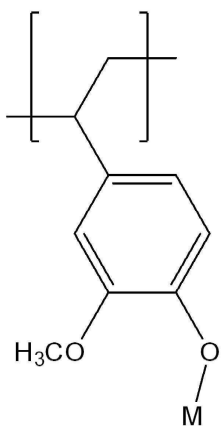
[화학식5-17]



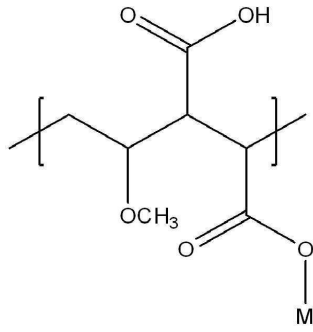
[화학식5-18]



[화학식5-19]



[화학식5-20]

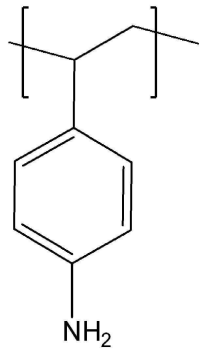


청구항 6

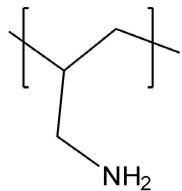
청구항 5에 있어서,

상기 제2 반복단위는 화학식6-1 내지 화학식6-20 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

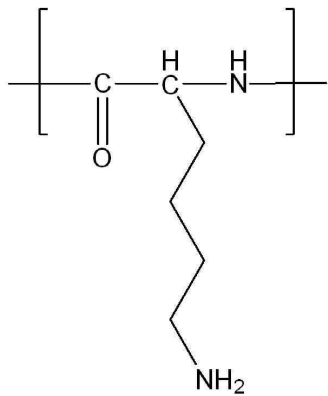
[화학식6-1]



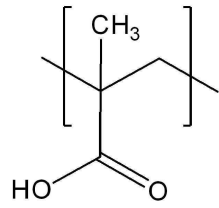
[화학식6-2]



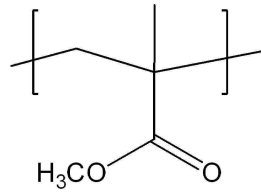
[화학식6-3]



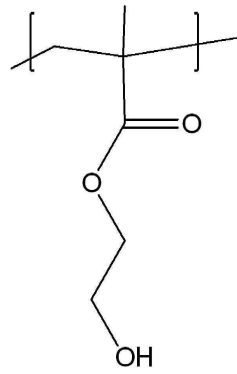
[화학식6-4]



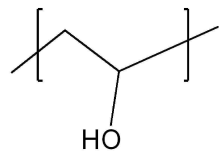
[화학식6-5]



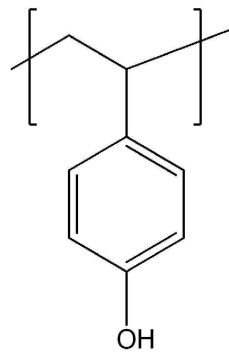
[화학식6-6]



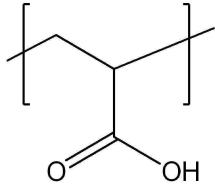
[화학식6-7]



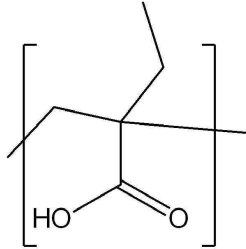
[화학식6-8]



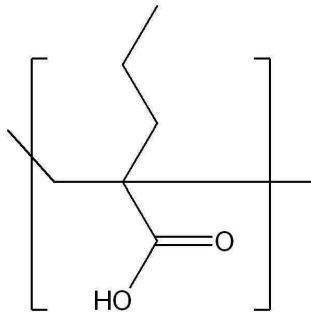
[화학식6-9]



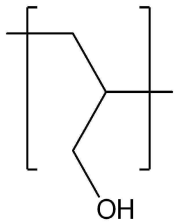
[화학식6-10]



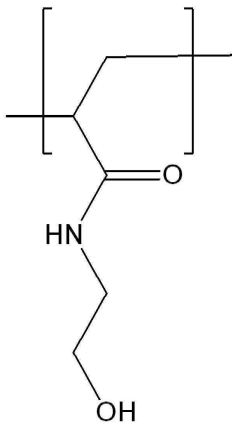
[화학식6-11]



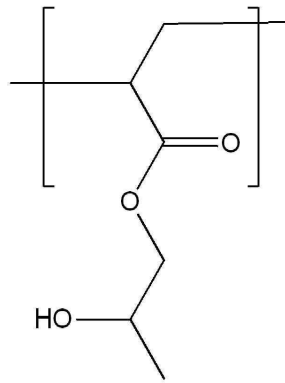
[화학식6-12]



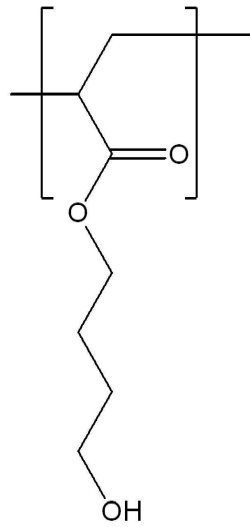
[화학식6-13]



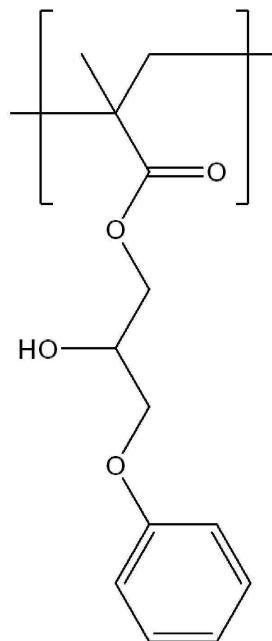
[화학식6-14]



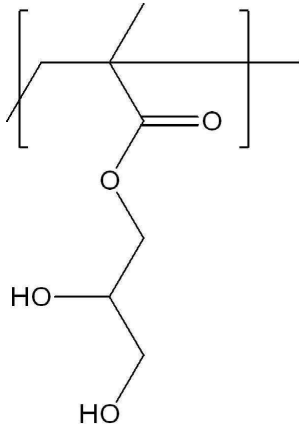
[화학식6-15]



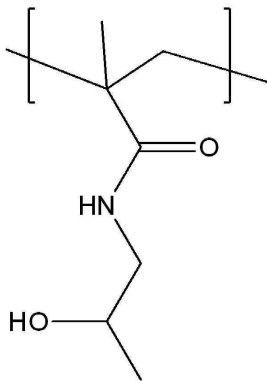
[화학식6-16]



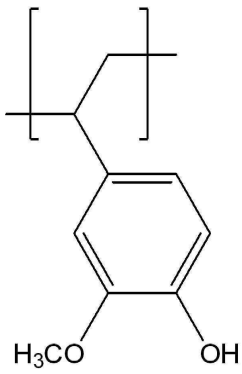
[화학식6-17]



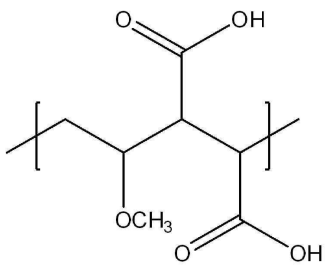
[화학식6-18]



[화학식6-19]



[화학식6-20]

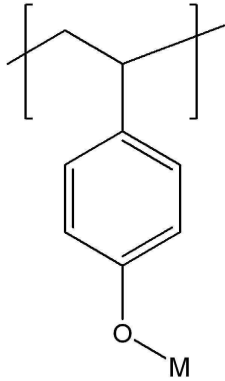


청구항 7

청구항 2에 있어서,

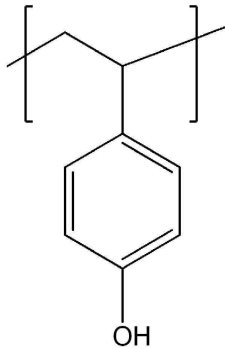
상기 제1 반복단위는 화학식5-8로 표시되는 구조를 포함하고, 상기 제2 반복단위는 화학식6-8로 표시되는 구조를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

[화학식5-8]



상기 화학식5-8에서 M은 상기 제1 작용기이다.

[화학식6-8]



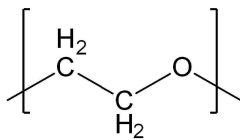
청구항 8

청구항 7에 있어서,

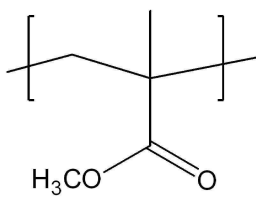
상기 공중합체는 제3 반복단위를 더 포함하고,

상기 제3 반복단위는 화학식7-1 내지 화학식7-4 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하는 포토리소그래피용 언더레이어 조성물.

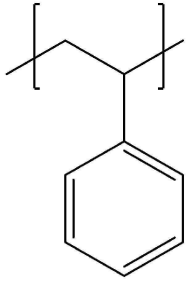
[화학식7-1]



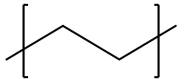
[화학식7-2]



[화학식7-3]



[화학식7-4]



청구항 9

하부막;

상기 하부막 상의 언더레이어; 및

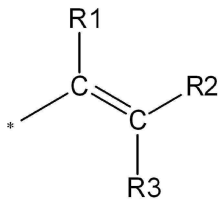
상기 언더레이어 상의 포토레지스트막을 포함하되,

상기 포토레지스트막은 불소화 알킬기를 포함하고,

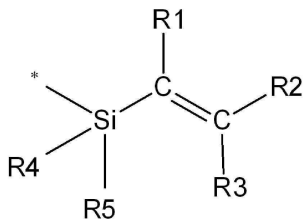
상기 언더레이어는 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 단분자, 또는 제1 작용기를 갖는 공중합체를 포함하고,

상기 제1 작용기는 화학식1 내지 화학식4 중 어느 하나로 표시되는 다층 구조.

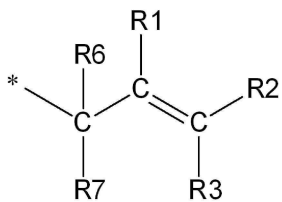
[화학식1]



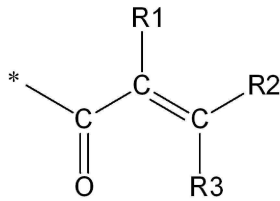
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



화학식1 내지 화학식4에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 상기 공중합체의 제1 반복단위에 결합되는 부분이다.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 언더레이어는 1, 3- 디비닐테트라메틸디실라잔(1,3-divinyltetramethyldisilazane, DVS), 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS), 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane), 비닐트리클로로실란(vinyltrichlorosilane), 비닐메틸디클로로실란(vinylmethyldichlorosilane), 비닐디메틸클로로실란(vinyl dimethylchlorosilane), 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란(Tris(2-methoxyethoxy)(vinyl)silane), 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane), 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-(Acryloyloxy)propyltrimethoxysilane), p-스티릴 트리메톡시실란(Trimethoxy(4-vinylphenyl)silane), 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(3-(Methacryloyloxy)propylmethyldiethoxysilane), 및 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(3-(Methacryloyloxy)propylmethyldiethoxysilane)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 다층 구조.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 공중합체는 상기 제1 작용기를 갖는 상기 제1 반복단위, 및 제2 작용기를 갖는 제2 반복단위를 포함하고, 상기 제2 작용기는 -NH-, -OH, -OCH₃, -COOH, 및 -SH 중 어느 하나인 다층 구조.

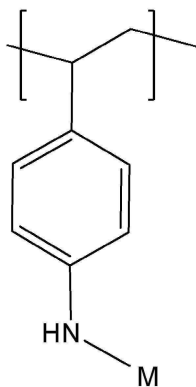
청구항 12

청구항 11에 있어서,

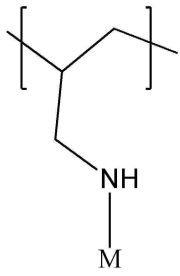
상기 제1 반복단위는 화학식5-1 내지 화학식5-20 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하고,

상기 화학식5-1 내지 화학식5-20에서, M은 상기 제1 작용기인 다층 구조.

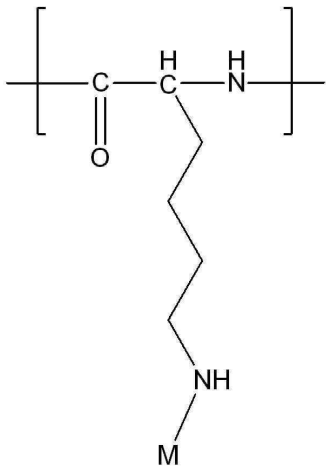
[화학식5-1]



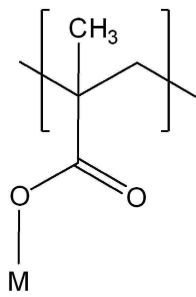
[화학식5-2]



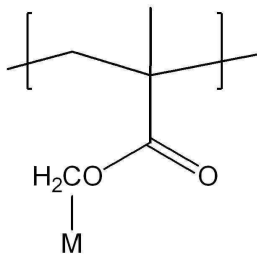
[화학식5-3]



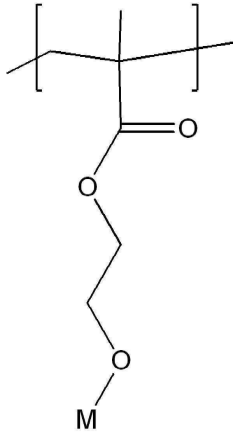
[화학식5-4]



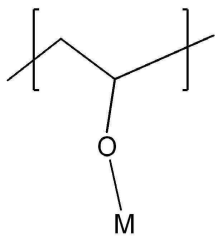
[화학식5-5]



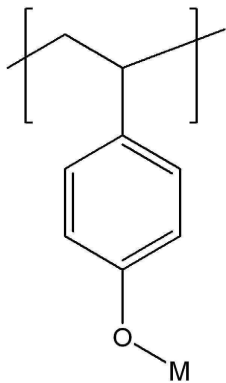
[화학식5-6]



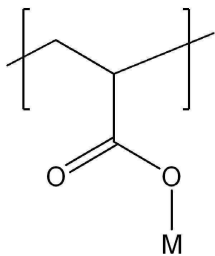
[화학식5-7]



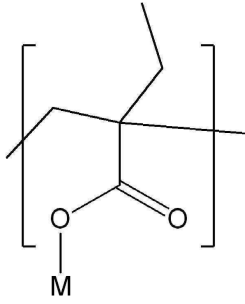
[화학식5-8]



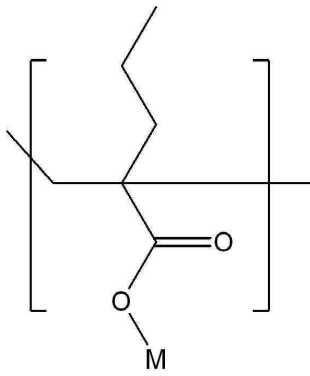
[화학식5-9]



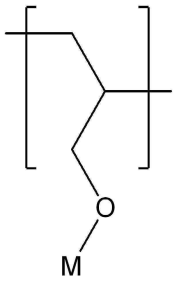
[화학식5-10]



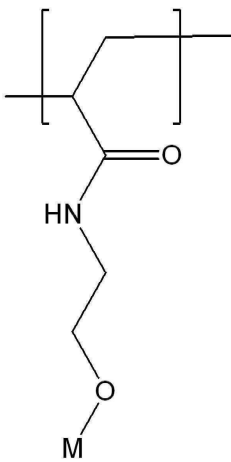
[화학식5-11]



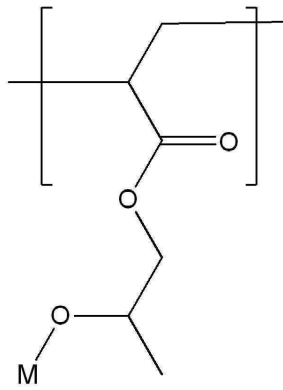
[화학식5-12]



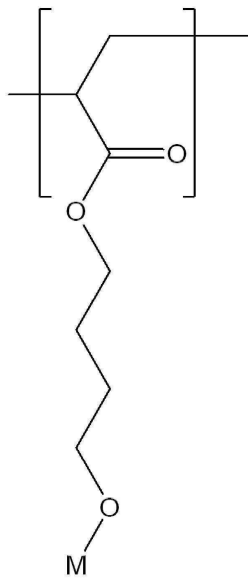
[화학식5-13]



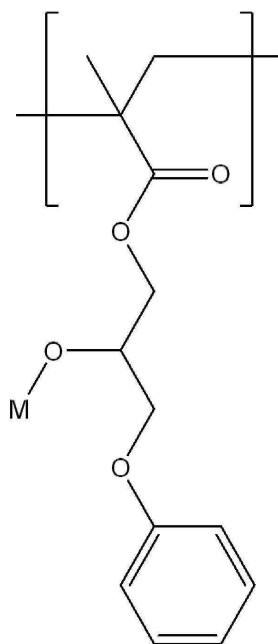
[화학식5-14]



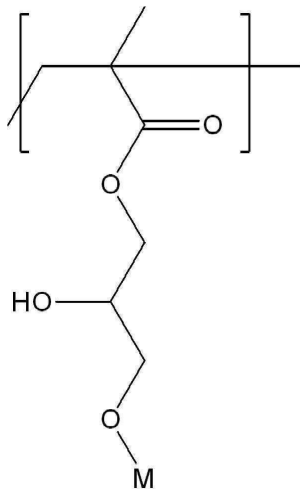
[화학식5-15]



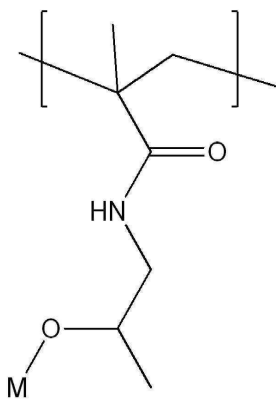
[화학식5-16]



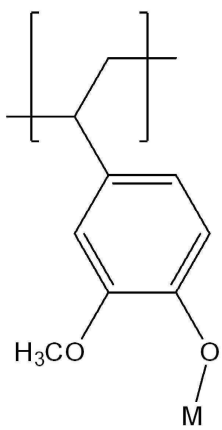
[화학식5-17]



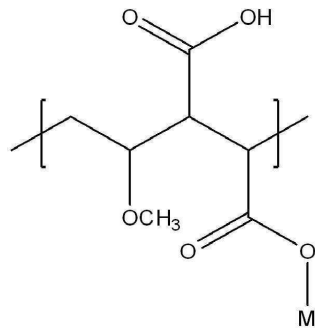
[화학식5-18]



[화학식5-19]



[화학식5-20]

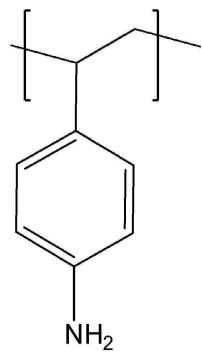


청구항 13

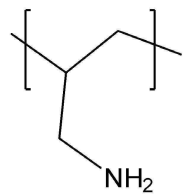
청구항 12에 있어서,

상기 제2 반복단위는 화학식6-1 내지 화학식6-20 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하는 다충 구조.

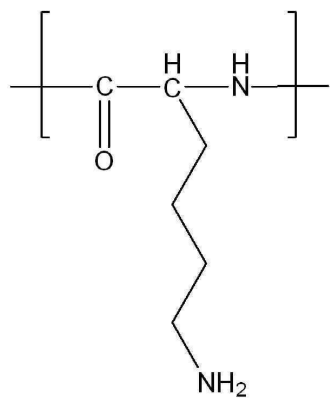
[화학식6-1]



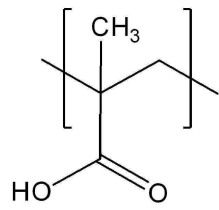
[화학식6-2]



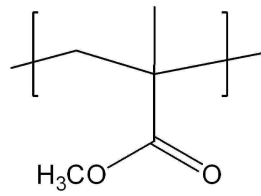
[화학식6-3]



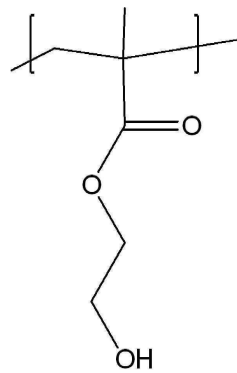
[화학식6-4]



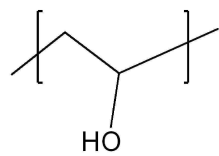
[화학식6-5]



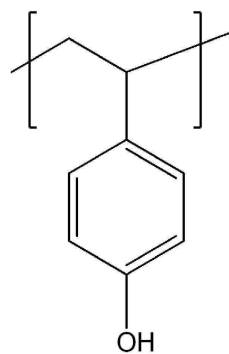
[화학식6-6]



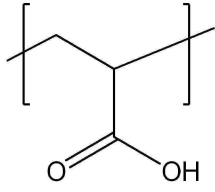
[화학식6-7]



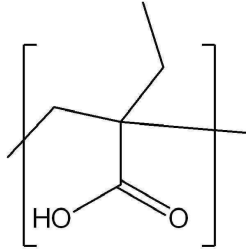
[화학식6-8]



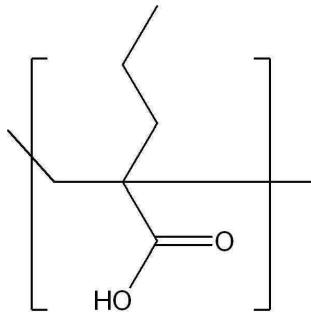
[화학식6-9]



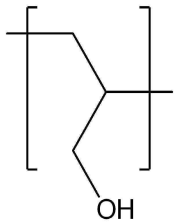
[화학식6-10]



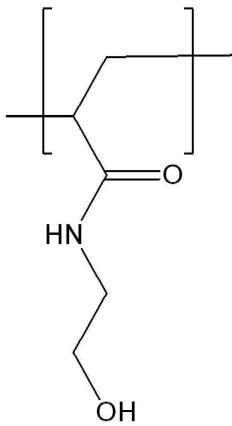
[화학식6-11]



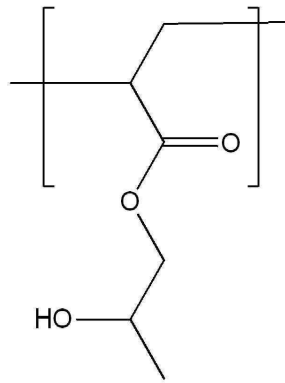
[화학식6-12]



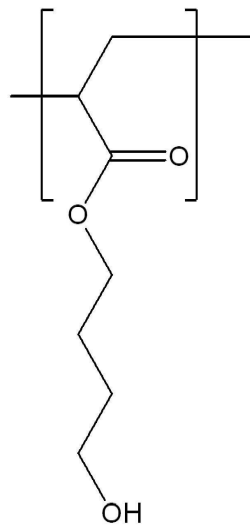
[화학식6-13]



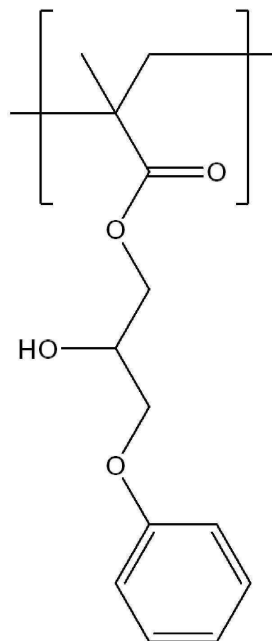
[화학식6-14]



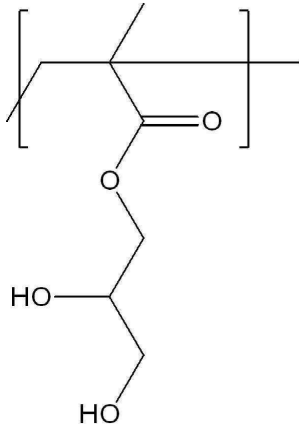
[화학식6-15]



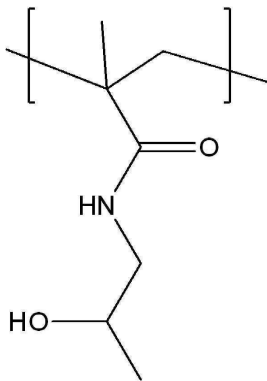
[화학식6-16]



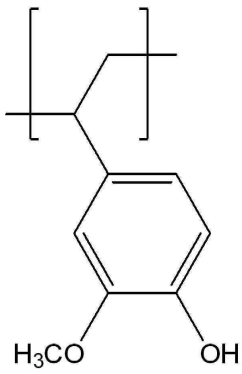
[화학식6-17]



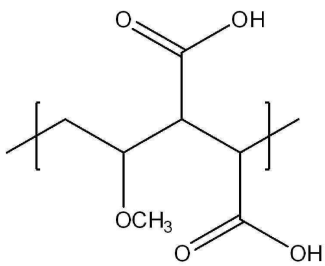
[화학식6-18]



[화학식6-19]



[화학식6-20]



청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 공중합체는 제3 반복단위를 더 포함하고,

상기 제3 반복단위는 상기 제1 반복단위 및 상기 제2 반복단위와 다른 단량체로부터 유도된 다층 구조.

청구항 15

청구항 9에 있어서,

상기 포토레지스트막은 상기 불소화 알킬기가 서로 가교된 구조를 갖는 제1 부분을 포함하고,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분에서, 상기 단분자의 상기 비닐기 또는 상기 제1 작용기는 상기 포토레지스트막의 상기 불소화 알킬기로부터 형성된 불소화 라디칼과 화학적으로 반응하는 다층 구조.

청구항 16

하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것; 및

상기 언더레이어 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함하되,

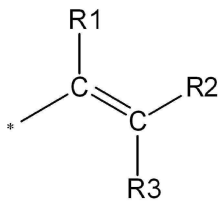
상기 언더레이어를 형성하는 것은, 상기 하부막 상에 언더레이어 조성물을 도포하는 것을 포함하고,

상기 포토레지스트막을 형성하는 것은, 상기 언더레이어 상에 불소계 용제를 이용하여 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 조성물을 도포하는 것을 포함하고,

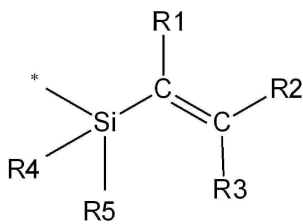
상기 언더레이어 조성물은 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 단분자, 또는 제1 작용기를 갖는 공중합체를 포함하고,

상기 제1 작용기는 화학식1 내지 화학식4 중 어느 하나로 표시되는 반도체 소자의 제조방법.

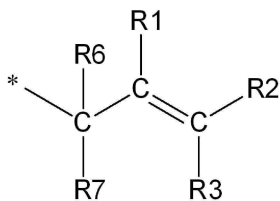
[화학식1]



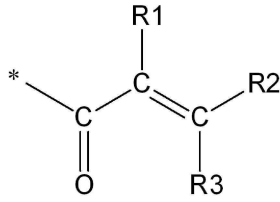
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



화학식1 내지 화학식4에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 상기 공중합체의 제1 반복단위에 결합되는 부분이다

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 포토레지스트막 상에 노광 공정을 수행하는 것을 더 포함하되,

상기 노광 공정은 극자외선을 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

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

상기 제1 부분은 상기 불소화 알킬기가 서로 가교된 구조를 갖는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 포토레지스트막의 상기 제1 부분에서, 상기 단분자의 상기 비닐기 또는 상기 제1 작용기는 상기 포토레지스트막의 상기 불소화 알킬기로부터 형성된 불소화 라디칼과 화학적으로 반응하는 반도체 소자의 제조방법.

청구항 20

청구항 18에 있어서,

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

상기 현상 공정은 불소계 용제를 이용하여 수행되는 반도체 소자의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반도체 소자의 제조에 이용되는 포토리소그래피용 언더레이어 조성물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 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

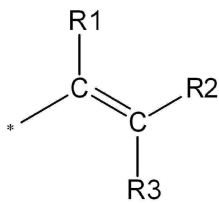
[0004] 본 발명이 이루고자 하는 일 기술적 과제는 레지스트 패턴의 해상도 및 감도를 향상시킬 수 있고 레지스트 패턴의 붕괴를 억제할 수 있는 언더레이어 조성물, 이를 이용하여 형성된 다층 구조, 및 이를 이용한 반도체 소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0005] 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

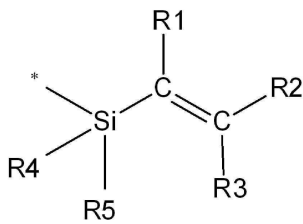
[0006] 본 발명에 따른 포토리소그래피용 언더레이어 조성물은 공중합체를 포함하되, 상기 공중합체는 제1 작용기를 갖는 제1 반복단위를 포함할 수 있다. 상기 제1 작용기는 화학식1 내지 화학식4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0007] [화학식1]



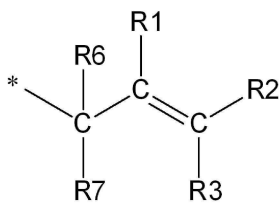
[0008]

[0009] [화학식2]



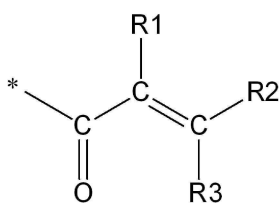
[0010]

[0011] [화학식3]



[0012]

[0013] [화학식4]



[0014]

[0015] 화학식1 내지 화학식4에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 상기 공중합체의 상기 제1 반복단위에 결합되는 부분이다.

[0016] 본 발명에 따른 다층 구조는 하부막; 상기 하부막 상의 언더레이어; 및 상기 언더레이어 상의 포토레지스트막을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막은 불소화 알킬기를 포함할 수 있다. 상기 언더레이어는 비닐기(-CH=CH₂)를 갖는 단분자, 또는 제1 작용기를 갖는 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 제1 작용기는 상기 화학식1 내지 상기 화학식4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 반도체 소자의 제조방법은, 하부막 상에 언더레이어를 형성하는 것; 및 상기 언더레이어 상에 포토레지스트막을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어를 형성하는 것은, 상기 하부막 상에 언더레이어 조성물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막을 형성하는 것은, 상기 언더레이어 상에 불소 용제를 이용하여 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 조성물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어 조성물은 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 단분자, 또는 제1 작용기를 갖는 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 제1 작용기는 상기 화학식1 내지 상기 화학식4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 개념에 따르면, 포토레지스트막의 레지스트 조성물은 불소화 알킬기를 포함할 수 있고, 언더레이어의 언더레이어 조성물은 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기가 전자선 또는 극자외선에 노출될 때 형성되는 불소화 라디칼과 화학적으로 결합할 수 있는 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 상기 제1 작용기를 포함할 수 있다. 노광 공정 동안 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기들의 가교 결합에 의해, 상기 포토레지스트막은 서로 다른 용해도를 갖는 제1 부분 및 제2 부분을 포함할 수 있고, 상기 용해도 차이를 이용하여 상기 포토레지스트막의 현상 공정이 수행될 수 있다. 이에 따라, 포토레지스트 패턴의 해상도 및 감도가 개선될 수 있다. 더하여, 상기 포토레지스트 패턴은 상기 언더레이어와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어 상에 고정될 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트 패턴의 붕괴가 억제될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다.
 도 5는 도 1의 하부막과 언더레이어 사이의 계면에서의 화학반응을 예시적으로 나타내는 개념도이다.
 도 6은 도 2의 언더레이어와 포토레지스트막 사이의 계면에서의 화학반응을 예시적으로 나타내는 개념도이다.
 도 7은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판과 물 사이의 접촉각을 나타내는 도면이다.
 도 8 내지 도 10은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화를 나타내는 그래프들이다.
 도 11 및 도 12는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판 상에 형성된 포토레지스트 패턴의 이미지들이다.
 도 13 내지 도 15는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프들이다.
 도 16은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판과 물 사이의 접촉각을 나타내는 도면이다.
 도 17은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 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.

[0021] 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.

[0022] 본 명세서에서, 알킬기는 선형 알킬기, 가지 달린 알킬기, 또는 고리형 알킬기일 수 있다. 알킬기의 탄소수는

특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, 및 프로필기 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[0023] 본 명세서에서, 할로젠기는 일 예로 플루오린(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 아이오딘(I) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0024] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 도면 상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고, 이들에 대한 중복된 설명은 생략한다.

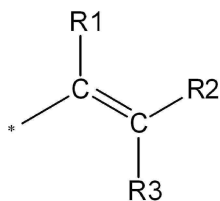
[0025] **본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 설명된다.**

[0026] 본 발명의 실시예들에 따른 언더레이어 조성물은 반도체 소자의 제조에 사용될 수 있고, 상기 반도체 소자의 제조를 위한 포토리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 상기 언더레이어 조성물은 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.

[0027] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 조성물은 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 단분자를 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 단분자는 실리콘 원자에 결합된 비닐기($\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 포함할 수 있다. 상기 단분자는 비닐디실라잔(vinyl-disilazane), 비닐클로로실란(vinylchlorosilane) 및 비닐옥시실란(vinylloxysilane) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 단분자는 일 예로, 1, 3- 디비닐테트라메틸디실라잔(1,3-divinyltetramethyldisilazane, DVS), 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS), 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane), 비닐트리클로로실란(vinyltrichlorosilane), 비닐메틸디클로로실란(vinylmethyldichlorosilane), 비닐디메틸클로로실란(vinyl-dimethylchlorosilane), 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란(Tris(2-methoxyethoxy)(vinyl)silane), 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane), 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란(3-(Acryloyloxy)propyltrimethoxysilane), p-스티릴 트리메톡시실란(Trimethoxy(4-vinylphenyl)silane), 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(3-(Methacryloyloxy)propylmethyldiethoxysilane), 및 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란(3-(Methacryloyloxy)propylmethyldiethoxysilane)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

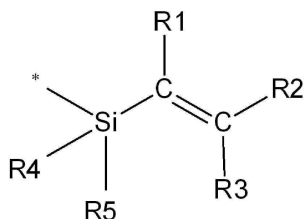
[0028] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 조성물은 공중합체를 포함할 수 있고, 상기 공중합체는 제1 작용기를 갖는 제1 반복단위를 포함할 수 있다. 상기 제1 작용기는 화학식1 내지 화학식4 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0029] [화학식1]



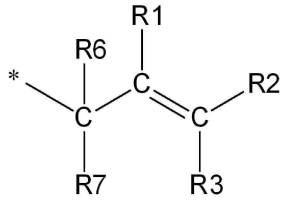
[0030]

[0031] [화학식2]



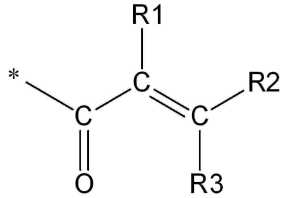
[0032]

[0033] [화학식3]



[0034]

[0035] [화학식4]

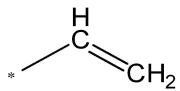


[0036]

[0037] 화학식1 내지 화학식4에서, R1, R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소, 중수소, 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, *는 상기 공중합체의 상기 제1 반복단위에 결합되는 부분이다.

[0038] 일 예로, 상기 화학식1은 화학식1-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

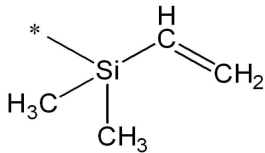
[0039] [화학식1-1]



[0040]

[0041] 일 예로, 상기 화학식2는 화학식2-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

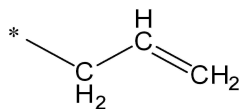
[0042] [화학식2-1]



[0043]

[0044] 일 예로, 상기 화학식3은 화학식3-1로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

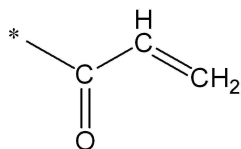
[0045] [화학식3-1]



[0046]

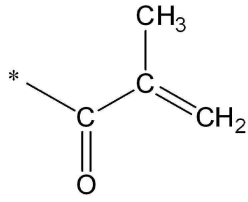
[0047] 일 예로, 상기 화학식4는 화학식4-1 또는 화학식4-2로 표시되는 작용기를 포함할 수 있다.

[0048] [화학식4-1]



[0049]

[0050] [화학식4-2]



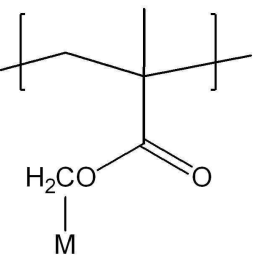
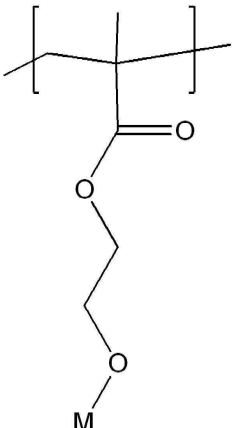
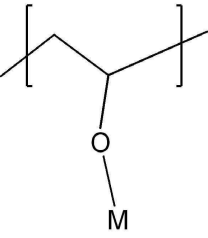
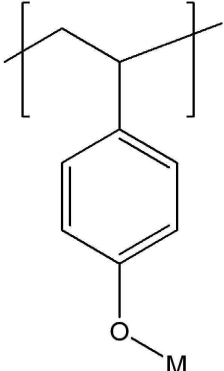
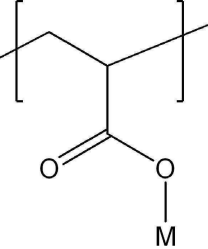
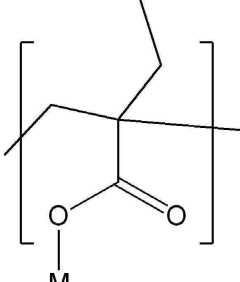
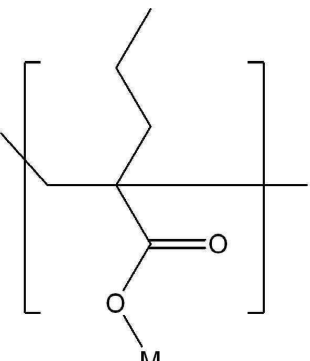
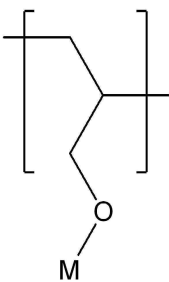
[0051]

[0052] 상기 제1 반복단위는 화학식5-1 내지 화학식5-20 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함할 수 있다. 하기 화학식 5-1 내지 화학식5-20에서, M은 상기 제1 작용기이다. 하기 화학식5-1 내지 화학식5-20에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

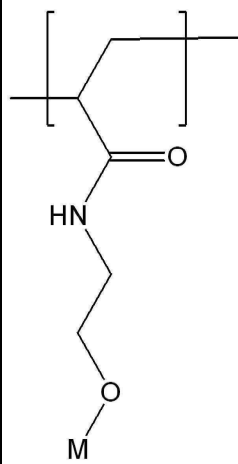
표 1

[0053]

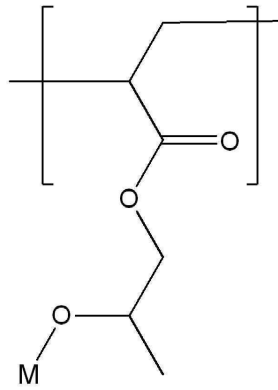
[화학식5-1]	[화학식5-2]
[화학식5-3]	[화학식5-4]

[화학식5-5] 	[화학식5-6] 
[화학식5-7] 	[화학식5-8] 
[화학식5-9] 	[화학식5-10] 
[화학식5-11] 	[화학식5-12] 

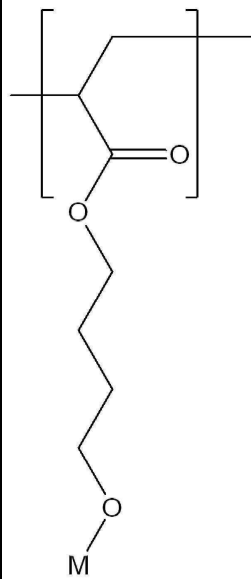
[화학식5-13]



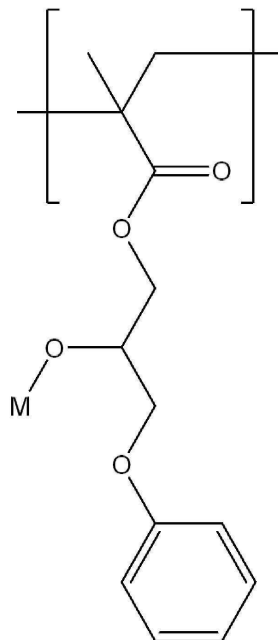
[화학식5-14]



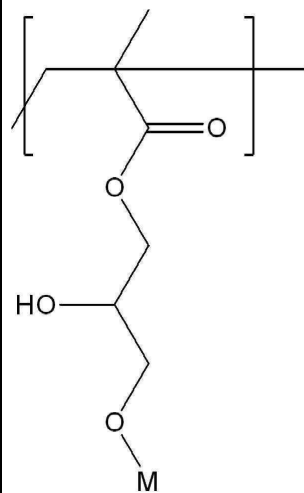
[화학식5-15]



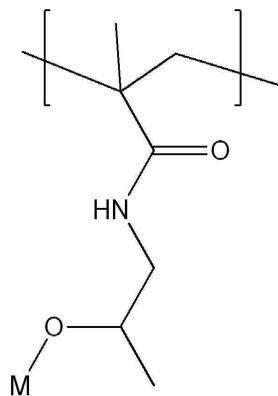
[화학식5-16]

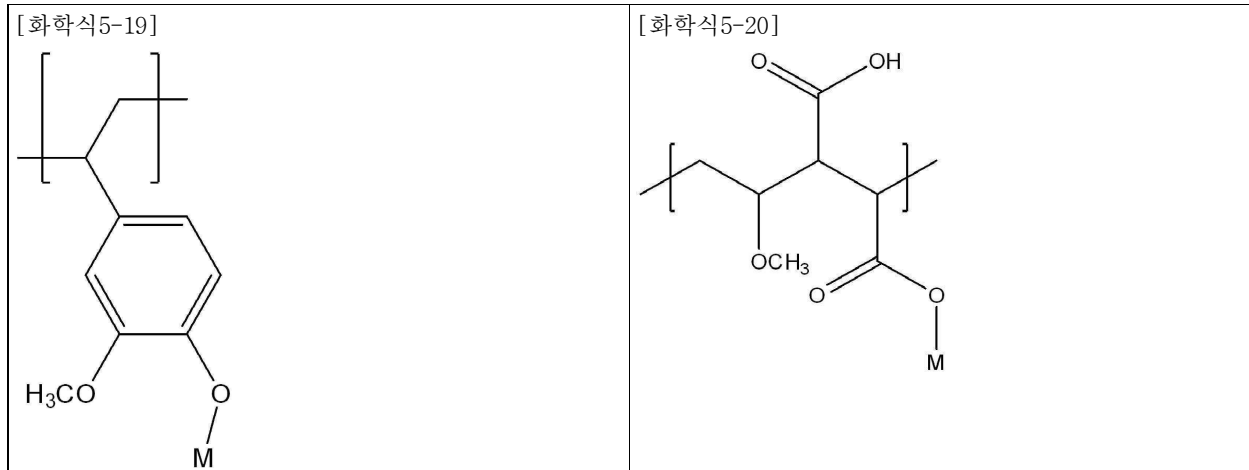


[화학식5-17]



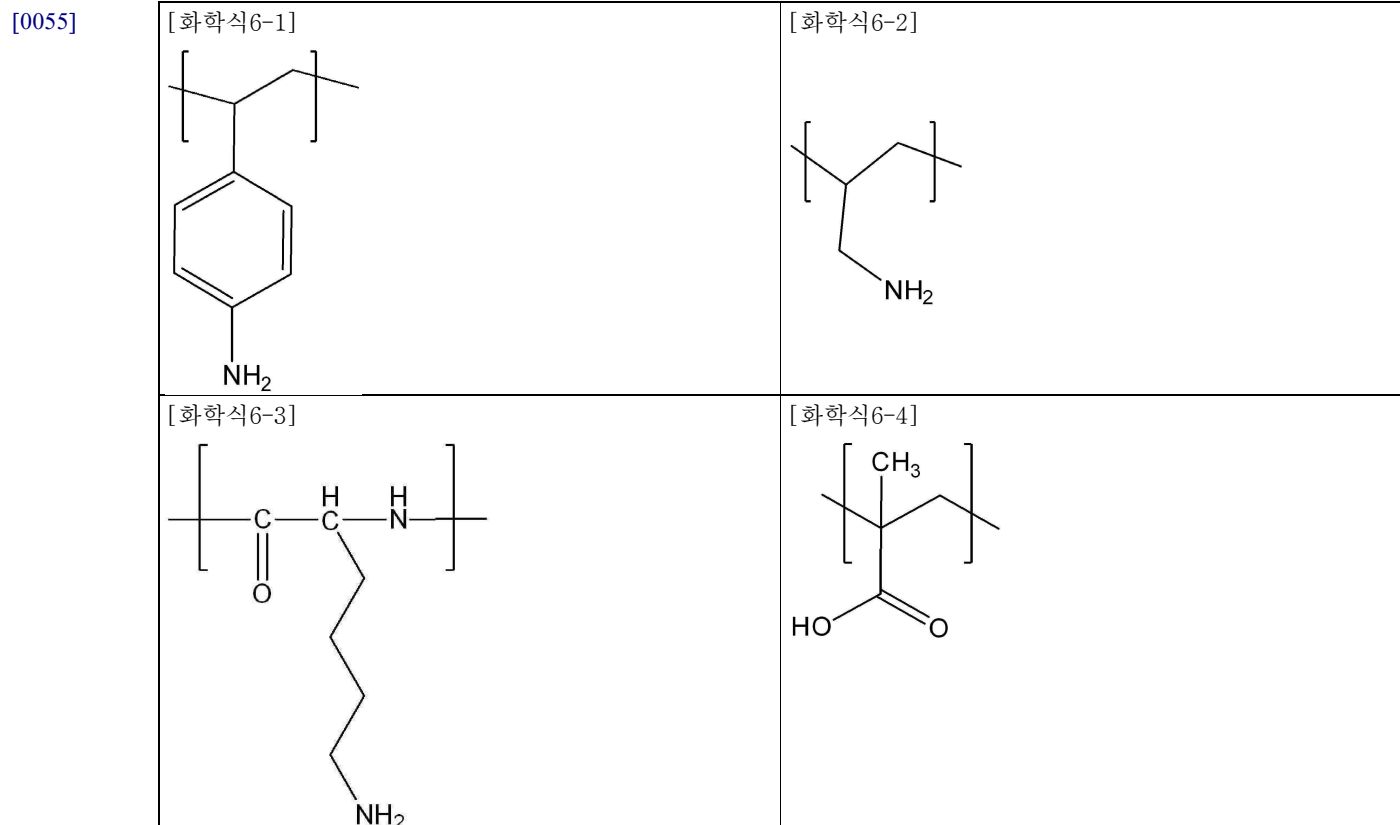
[화학식5-18]

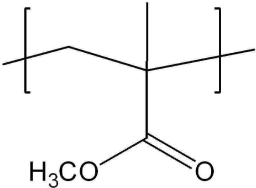
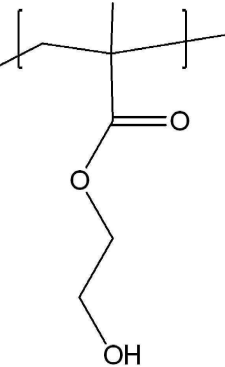
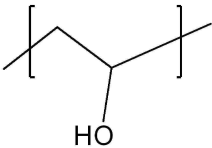
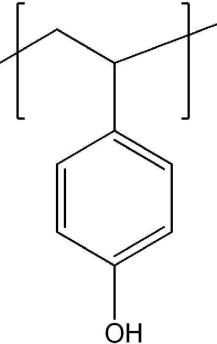
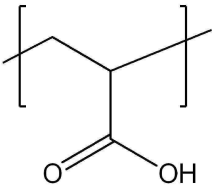
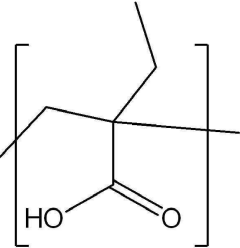
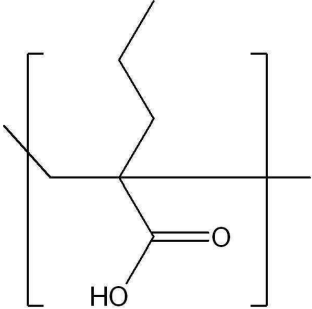
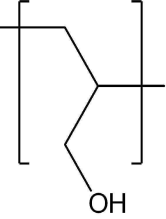
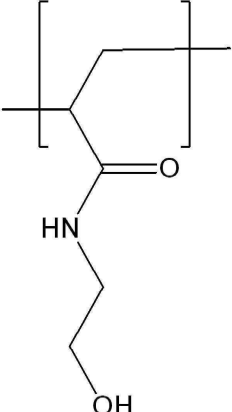
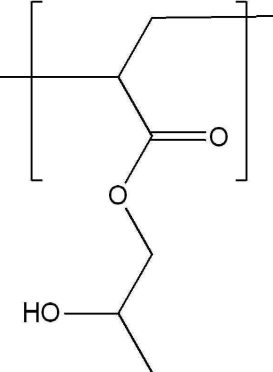


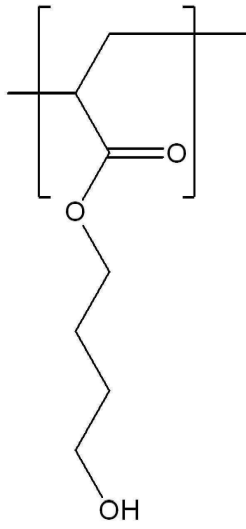
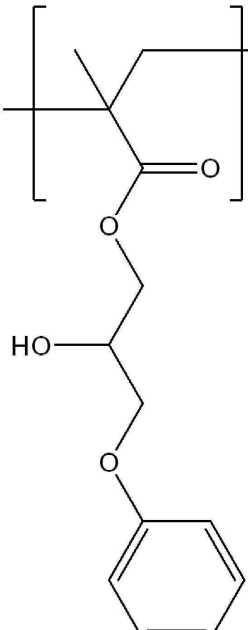
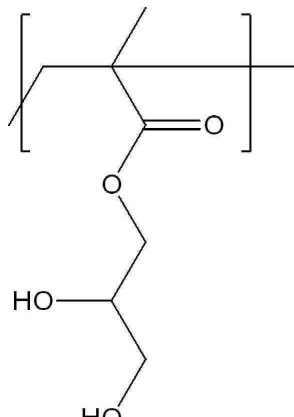
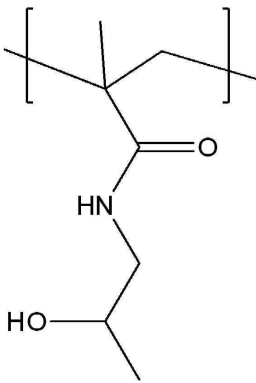
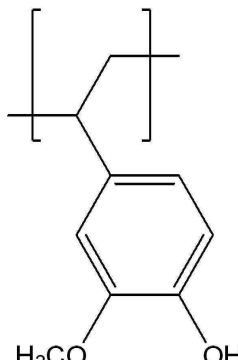
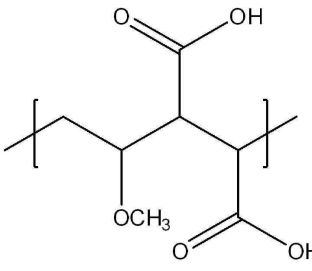


[0054] 상기 공중합체는 제2 작용기를 갖는 제2 반복단위를 더 포함할 수 있다. 상기 제2 작용기는 -NH-, -OH, -OCH₃, -COOH, 및 -SH중 어느 하나일 수 있다. 상기 제1 반복단위는 상기 제2 반복단위와 동일한 단량체로부터 유도될 수 있다. 상기 제1 반복단위는 상기 제2 반복단위의 상기 제2 작용기의 수소가 상기 제1 작용기로 치환된 구조를 가질 수 있다. 상기 제2 반복단위는 화학식6-1 내지 화학식6-20 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함할 수 있다. 하기 화학식6-1 내지 화학식6-20에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

표 2



[화학식6-5]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a methoxycarbonyl group ($\text{H}_3\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-$).	[화학식6-6]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a 2-hydroxyethoxycarbonyl group ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).
[화학식6-7]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a methine carbon atom. The methine carbon is substituted with a hydroxyl group ($-\text{OH}$).	[화학식6-8]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a methine carbon atom. The methine carbon is substituted with a 4-hydroxyphenyl group ($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$).
[화학식6-9]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a carboxylic acid group ($-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$).	[화학식6-10]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a 2-hydroxy-2-propyl group ($-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$).
[화학식6-11]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a 2-hydroxy-2-butyl group ($-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$).	[화학식6-12]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a methine carbon atom. The methine carbon is substituted with a 2-hydroxy-1-methylpropyl group ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).
[화학식6-13]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a 2-hydroxyethylcarbamoyl group ($-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).	[화학식6-14]  Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a methylene group and a quaternary carbon atom. The quaternary carbon is substituted with a 2-hydroxy-3-methylbutyl group ($-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

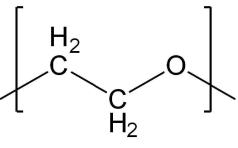
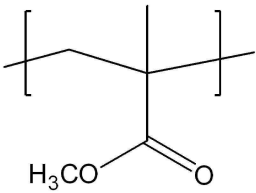
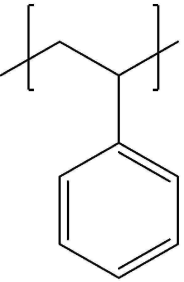
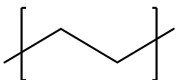
[화학식6-15]  <chem>*CC(C(=O)OCCCC)CC*</chem>	[화학식6-16]  <chem>*CC(C(=O)OCC(O)COc1ccccc1)CC*</chem>
[화학식6-17]  <chem>*CC(C(=O)OCC(O)CO)CC*</chem>	[화학식6-18]  <chem>*CC(C(=O)NCC(O)C)CC*</chem>
[화학식6-19]  <chem>*CC(Cc1ccc(OC)c(O)c1)CC*</chem>	[화학식6-20]  <chem>*CC(Cc1cc(C(=O)O)c(OC)c(C(=O)O)c1)CC*</chem>

[0056]

상기 공중합체는 상기 제1 반복단위 및 상기 제2 반복단위와 다른 제3 반복단위를 더 포함할 수 있다. 상기 제3 반복단위는 상기 제1 반복단위 및 상기 제2 반복단위와 다른 단량체로부터 유도될 수 있다. 일 예로, 상기 제1 반복단위 및 상기 제2 반복단위를 제1 단량체로부터 유도될 수 있고, 상기 제3 반복단위는 상기 제1 단량체와 다른 제2 단량체로부터 유도될 수 있다. 상기 제3 반복단위는 화학식7-1 내지 화학식7-4 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함할 수 있다. 하기 화학식7-1 내지 화학식7-4에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

표 3

[0057]

[화학식7-1] 	[화학식7-2] 
[화학식7-3] 	[화학식7-4] 

[0058]

상기 공중합체는 화학식8의 구조를 포함할 수 있다.

[0059]

[화학식8]

[0060]

$-(A)_x-(A')_y-(B)_z-$

[0061]

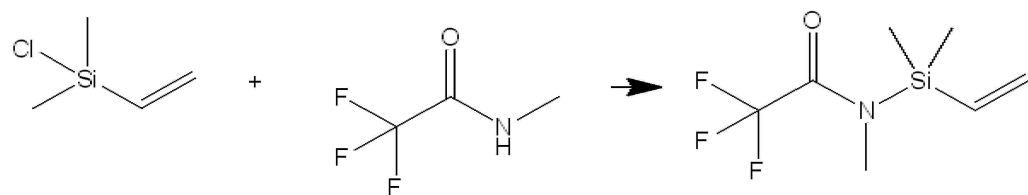
A'는 상기 제1 반복단위일 수 있고, A는 상기 제2 반복단위일 수 있고, B는 상기 제3 반복단위일 수 있다. x, y 및 z는 상기 제1 내지 제3 반복단위들 사이의 비율을 나타낼 수 있다. 일 예로, (x+y) 대 z의 비율은 40:60 내지 60:40 범위 내에 있을 수 있다. 일 예로, x 대 y의 비율은 90:10 내지 30:70 범위 내에 있을 수 있다.

[0062]

상기 제1 반복단위는 상기 제2 반복단위의 상기 제2 작용기의 수소가 상기 제1 작용기로 치환된 구조를 가질 수 있다. 이하에서, 상기 제2 작용기에 상기 제1 작용기가 도입되는 예시적인 방법들을 반응식1-1 내지 반응식1-6을 참조하여 설명한다. 하기 반응식1-1 내지 반응식1-6의 화학식에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

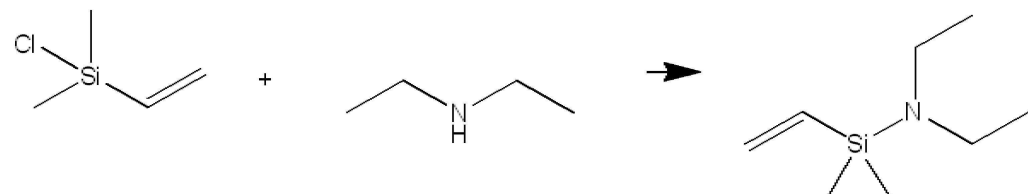
[0063]

[반응식1-1]



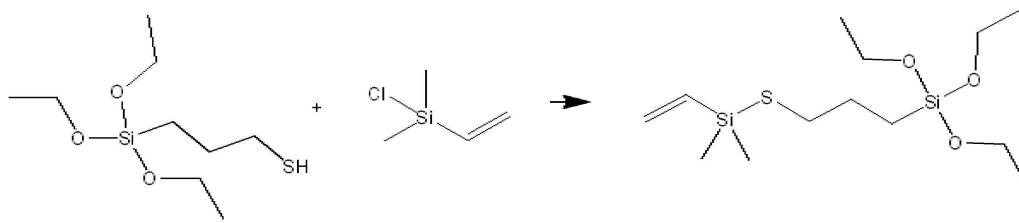
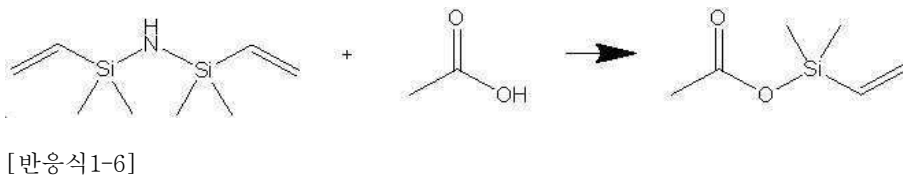
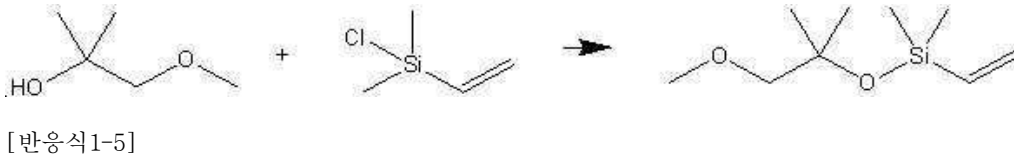
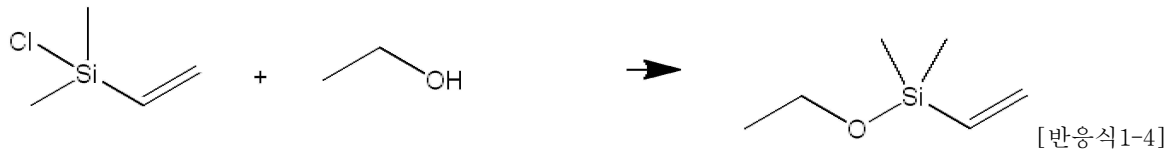
[0064]

[반응식1-2]



[0065]

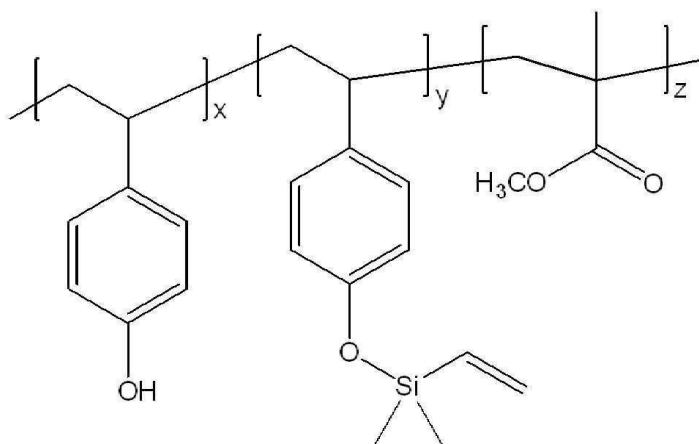
[반응식1-3]



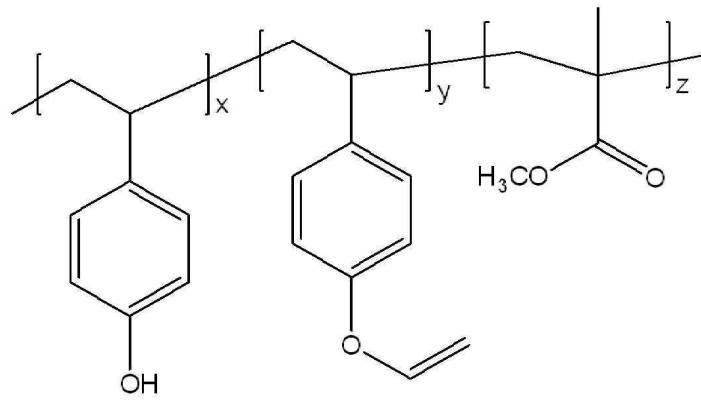
[0072] 해테로 원소와 수소의 화학결합을 포함하는 화합물의 경우, 반응식1-1 내지 반응식1-4, 및 반응식1-6과 같이 비닐클로로실란(vinylchlorosilane) 및 약한 염기성 시약을 이용하는 실릴화 반응(silylation)을 이용하거나, 반응식1-5와 같이 비닐디실라잔(vinylidisilazane)을 이용하는 치환 반응을 통해 상기 화합물의 분자 구조 내에 실릴 비닐(silylvinyl) 작용기가 도입될 수 있다.

[0073] 상기 화학식8로 표시되는 상기 공중합체는 화학식8-1 내지 화학식8-5로 표시되는 물질들 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 하기 화학식8-1 내지 화학식8-5에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

[0074] [화학식8-1]

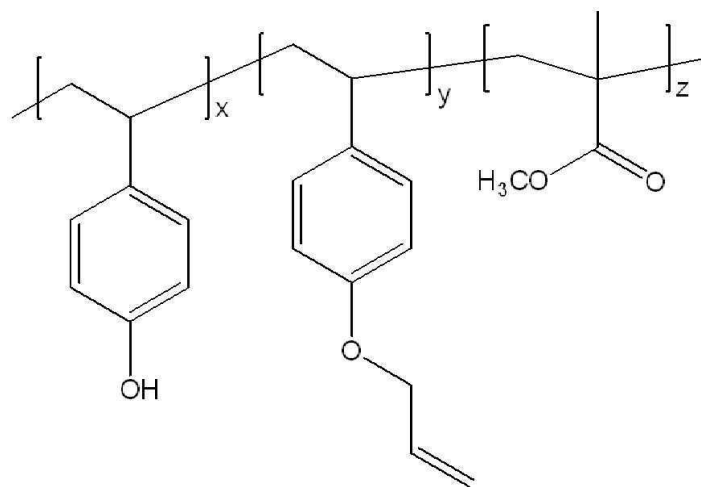


[0076] [화학식8-2]



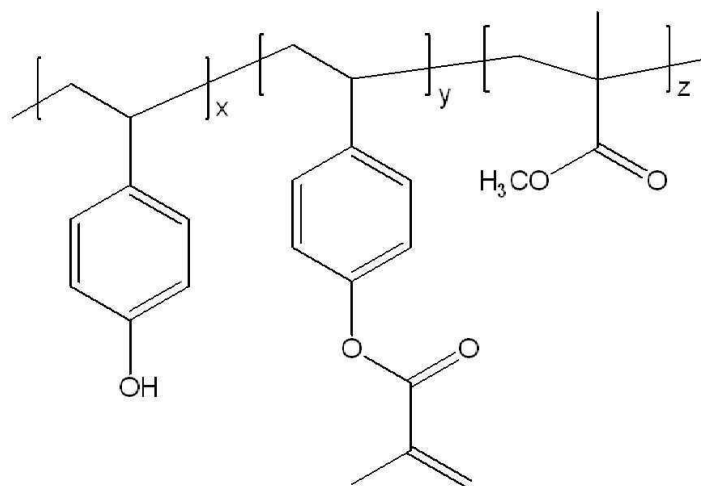
[0077]

[0078] [화학식8-3]



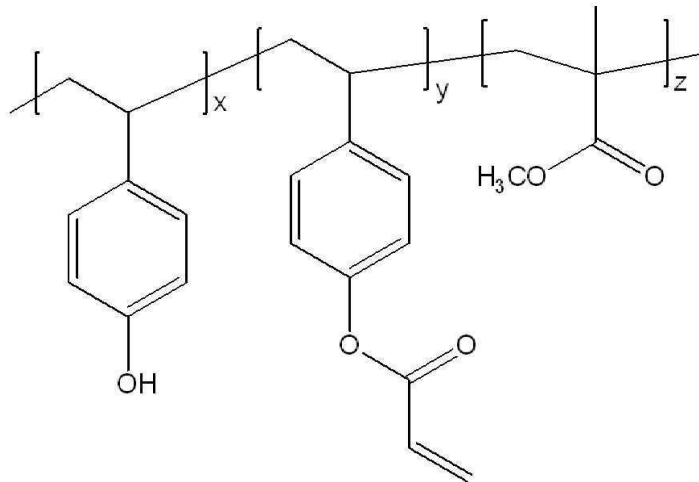
[0079]

[0080] [화학식8-4]



[0081]

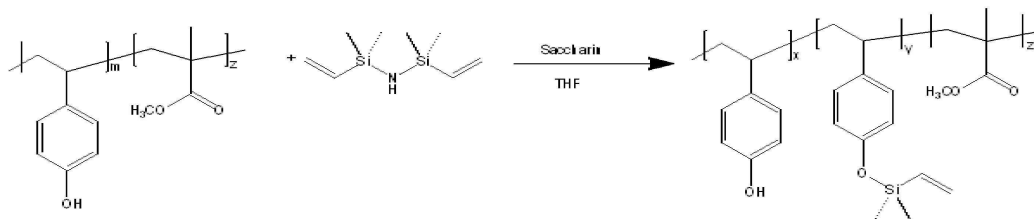
[0082] [화학식8-5]



[0083]

[0084] 상기 화학식8-1로 표시되는 상기 공중합체를 합성하는 것은 반응식2 및 합성예1 내지 합성예3과 같이 진행될 수 있다. 하기 반응식2의 화학식에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

[0085] [반응식2]



[0086]

[0087] [합성예1]

[0088] 고압 반응용기(Seal tube, 25 cm³)에 poly(4-hydroxystyrene-co-methyl methacrylate) 1000 mg, Saccharin 1 mg, DVS(1,3-divinyltetramethyldisilazane) 210 mg, 및 tetrahydrofuran 6 cm³을 투입하여 혼합물을 생성한다. 상기 혼합물을 55° C의 온도에서 18 시간 동안 교반시킴으로써, 반응식2에 따른 반응을 진행한다. 이후, 상기 반응용기 내 용액을 헥산 120 cm³에 적가하여 침전물을 형성한다. 상기 침전물을 여과하고 건조함으로써 최종 생성물인 상기 화학식8-1로 표시되는 상기 공중합체(x 대 y의 비율은 약 83:17)를 획득한다.

[0089] [합성예2]

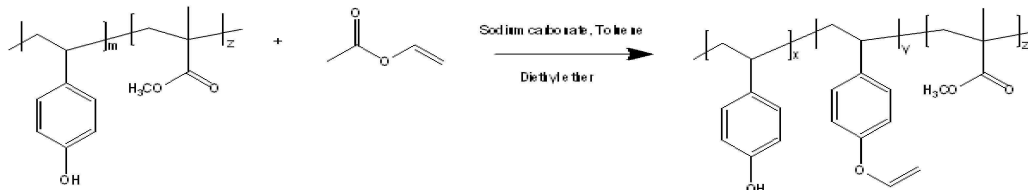
[0090] 고압 반응용기(Seal tube, 25 cm³)에 poly(4-hydroxystyrene-co-methyl methacrylate) 1000 mg, Saccharin 3.1 mg, DVS(1,3-divinyltetramethyldisilazane) 632 mg, 및 tetrahydrofuran 6 cm³을 투입하여 혼합물을 생성한다. 상기 혼합물을 55 ° C의 온도에서 18 시간 동안 교반시킴으로써, 반응식2에 따른 반응을 진행한다. 이후, 상기 반응용기 내 용액을 메탄올 120 cm³에 적가하여 침전물을 형성한다. 상기 침전물을 여과하고 건조함으로써 최종 생성물인 상기 화학식8-1로 표시되는 상기 공중합체(x 대 y의 비율은 약 61:39)를 획득한다.

[0091] [합성예3]

[0092] 고압 반응용기(Seal tube, 25 cm³)에 poly(4-hydroxystyrene-co-methyl methacrylate) 1000 mg, Saccharin 2.1 mg, DVS(1,3-divinyltetramethyldisilazane) 420 mg, 및 tetrahydrofuran 6 cm³을 투입하여 혼합물을 생성한다. 상기 혼합물을 55 ° C의 온도에서 18 시간 동안 교반시킴으로써, 반응식2에 따른 반응을 진행한다. 이후, 상기 반응용기 내 용액을 헥산 120 cm³에 적가하여 침전물을 형성한다. 상기 침전물을 여과하고 건조함으로써 최종 생성물인 상기 화학식8-1로 표시되는 상기 공중합체(x 대 y의 비율은 약 33:67)를 획득한다.

[0093] 상기 화학식8-2로 표시되는 상기 공중합체를 합성하는 것은 반응식3과 같이 진행될 수 있다. 하기 반응식3의 화학식에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

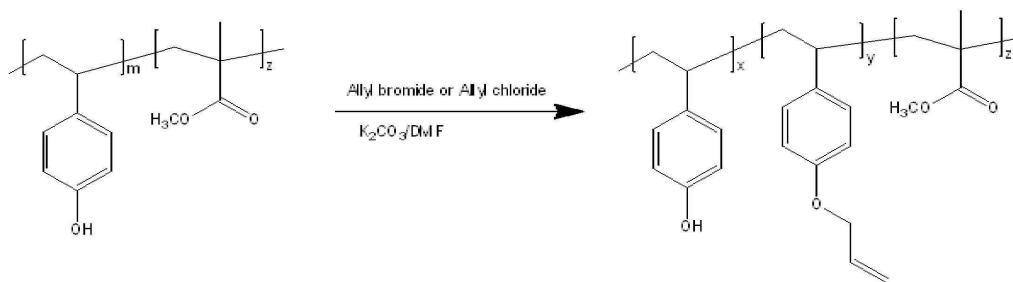
[0094] [반응식3]



[0095] 해테로 원소와 수소의 화학결합을 포함하는 화합물의 경우, 반응식3과 같이 비닐 아세테이트(vinyl acetate)와 염기성 시약을 이용하는 치환 반응을 통해 상기 화합물의 분자 구조 내에 비닐(vinyl) 작용기가 도입될 수 있다.

[0096] 상기 화학식8-3로 표시되는 상기 공중합체를 합성하는 것은 반응식4와 같이 진행될 수 있다. 상기 화학식8-3로 표시되는 상기 공중합체는 Allyl bromide 또는 Allyl chloride를 이용한 통상적인 윌리엄슨 에터 합성(Williamson ether synthesis) 반응을 이용하여 형성될 수 있다. 하기 반응식4의 화학식에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

[0097] [반응식4]

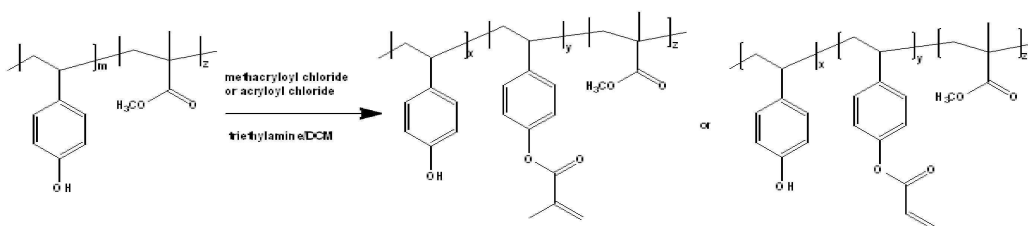


[0098]

[0099] (반응식4에서 DMF는 Dimethylformamide이다.)

[0100] 상기 화학식8-4 또는 상기 화학식8-5로 표시되는 상기 공중합체를 합성하는 것은 반응식5와 같이 진행될 수 있다. 하기 반응식5의 화학식에서, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 탄화수소기가 결합되어 있음을 의미할 수 있다.

[0101] [반응식5]



[0102]

은 Dichloromethane이다.)

[0103] 해테로 원소와 수소의 화학결합을 포함하는 화합물의 경우, 반응식5와 같이 염화 아크릴(acryloyl chloride) 또는 염화 메타크릴(methacryloyl chloride)과 염기성 시약을 이용하는 치환 반응을 통해 상기 화합물의 분자 구조 내에 아크릴(acryl) 또는 메타크릴(methacryl) 작용기가 도입될 수 있다.

[0104] 본 발명의 실시예들에 따른 상기 언더레이어 조성물을 이용한 반도체 소자의 제조방법이 설명된다.

[0105] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 실시예들에 따른 반도체 소자의 제조방법을 나타내는 단면도들이다. 도 5는 도 1의 하부막과 언더레이어 사이의 계면에서의 화학반응을 예시적으로 나타내는 개념도이고, 도 6은 도 2의 언더레이어와 포토레지스트막 사이의 계면에서의 화학반응을 예시적으로 나타내는 개념도이다.

[0106] 도 1을 참조하면, 하부막(100) 상에 언더레이어(110)가 형성될 수 있고, 상기 언더레이어(110) 상에 포토레지스

트막(120)이 형성될 수 있다. 상기 하부막(100)은 식각 대상막 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.

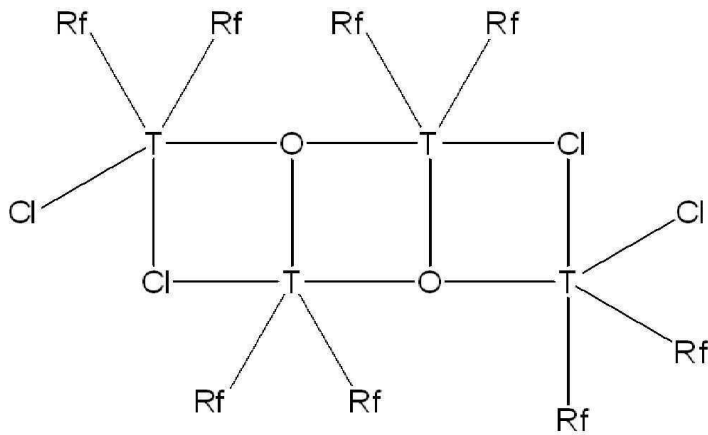
[0107] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어(110)는 상술한 언더레이어 조성물을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)를 형성하는 것은, 상기 하부막(100) 상에 상기 언더레이어 조성물을 도포하는 것을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 조성물을 도포하는 것은 스핀 코팅 방법으로 수행될 수 있다.

[0108] 도 1 및 도 5를 참조하면, 일부 실시예들에 따르면, 상기 하부막(100)의 표면에 실라놀(silanol)기가 존재할 수 있다. 상기 언더레이어 조성물은 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 상기 단분자를 포함할 수 있고, 일 예로, 상기 단분자는 실리콘 원자에 결합된 비닐기($\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 단분자의 실리콘 원자가 상기 하부막(100)의 상기 실라놀기와 결합할 수 있고, 이에 따라, 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 상기 단분자가 상기 하부막(100) 표면에 고정될 수 있다. 도 5는 상기 단분자가 디비닐테트라메틸디실라잔(1,3-divinyltetramethyldisilazane, DVS) 또는 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS)인 경우를 예시적으로 도시하나, 본 발명의 개념은 이에 한정되지 않는다. 상기 단분자가 실리콘 원자에 결합된 비닐기($\equiv\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 포함하는 물질인 경우, 상기 단분자의 실리콘 원자가 상기 하부막(100)의 상기 실라놀기와 결합함으로써 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 상기 단분자가 상기 하부막(100) 표면에 고정될 수 있다.

[0109] 도 1을 다시 참조하면, 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 조성물은 상술한 공중합체를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 공중합체의 상기 제3 반복단위는 상기 언더레이어(110)와 상기 하부막(100) 사이의 접착성을 증가시키기 위해 선택될 수 있다.

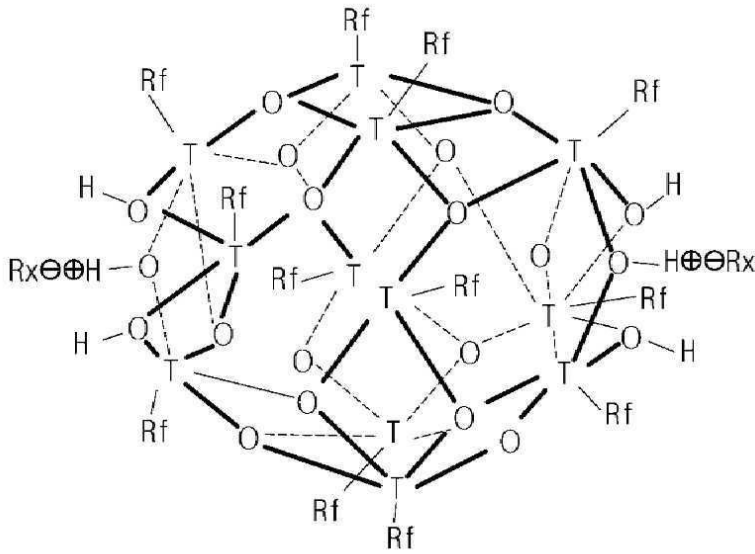
[0110] 상기 포토레지스트막(120)은 불소화 알킬기를 포함하는 레지스트 조성물을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 조성물은 화학식9-1 또는 화학식9-2로 표시되는 물질을 포함할 수 있다.

[0111] [화학식9-1]



[0112]

[0113] [화학식9-2]



[0114]

[0115] 화학식9-1 및 화학식9-2에서, T는 주석(Sn), 아연(Zn), 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 카드뮴(Cd), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 저머늄(Ge), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 납(Pb), 스트론튬(Sr), 망간(Mn)으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있고, R_f는 불소화 알킬기로, -(CH₂)_p(CF₂)_qCF₃의 구조를 가질 수 있다. 여기서, p는 0 내지 10 또는 0 내지 3의 정수이고, q는 0 내지 10, 2 내지 9, 또는 0 내지 5의 정수이다. 일부 실시예들에 있어서, q는 2p보다 크거나 같을 수 있다. 일 예로, R_f는 -(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃의 구조를 가질 수 있다.

[0116] 화학식9-2에서, Rx는 일 예로, CF₃(CF₂)₂-O-CFCF₃CF₂-O-CFCF₃COO⁻의 구조를 가질 수 있다.

[0117] 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 레지스트 조성물을 상기 언더레이어(110) 상에 도포하는 것을 포함할 수 있다. 상기 레지스트 조성물을 도포하는 것은 불소계 용제(일 예로, Hydrofluoroether(HFE) 및/또는 perfluorocarbon(PFC))를 이용하여 상기 레지스트 조성물을 상기 언더레이어(110) 상에 코팅(일 예로, 스핀 코팅)하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)을 형성하는 것은, 상기 도포된 레지스트 조성물 상에 열처리 공정(일 예로, 소프트 베이킹 공정)을 수행하는 것을 더 포함할 수 있다.

[0118] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 조성물은 불소 원자를 포함하지 않을 수 있고, 이에 따라, 상기 불소계 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있다. 따라서, 상기 불소계 용제를 이용한 상기 포토레지스트막(120)의 형성 동안, 상기 언더레이어(110)의 손상이 방지될 수 있다.

[0119] 도 2를 참조하면, 노광 공정이 상기 포토레지스트막(120) 상에 수행될 수 있다. 상기 노광 공정은, 상기 포토레지스트막(120) 위에 포토 마스크(130)를 정렬시키는 것, 및 상기 포토 마스크(130)를 통해 상기 포토레지스트막(120) 상으로 광(140)을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 상기 광(140)은 전자선 또는 극자외선일 수 있다. 상기 포토레지스트막(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.

[0120] 상기 광(140)의 조사에 의해 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기들(R_f)의 가교 결합이 이루어질 수 있고, 이에 따라, 상기 화학식9-1 또는 상기 화학식9-2로 표시되는 물질들이 서로 결합될 수 있다. 그 결과, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 불소화 알킬기들(R_f)이 서로 가교된 화학구조를 가질 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)의 화학구조는 변하지 않을 수 있다. 따라서, 상기 노광 공정 후, 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이가 발생될 수 있다.

[0121] 도 2 및 도 6을 참조하면, 상기 광(140)의 조사에 의해 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기들(R_f) 중 일부는 상기 언더레이어 조성물의 비닐기(-CH=CH₂) 또는 상기 제1 작용기와 반응할 수 있다. 일 예로, 상기 언

더레이어 조성물은 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 상기 단분자를 포함할 수 있고, 이 경우, 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기들(R_f) 중 일부는 상기 전자선 또는 상기 극자외선의 노광 하에서 상기 단분자의 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)와 반응할 수 있다. 다른 예로, 상기 언더레이어 조성물은 상술한 공중합체를 포함할 수 있고, 이 경우, 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기들(R_f) 중 일부는 상기 전자선 또는 상기 극자외선의 노광 하에서 상기 제1 반복단위의 상기 제1 작용기와 반응할 수 있다.

[0122] 도 6은 상기 불소화 알킬기(R_f)가 $-(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 의 구조를 가지고, 상기 언더레이어 조성물의 상기 제1 작용기가 상기 화학식2-1의 구조를 갖는 경우를 예시적으로 도시하나, 본 발명의 개념은 이에 한정되지 않는다. 상기 광(140)의 조사에 의해 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기(R_f) 내 불소화 사슬 또는 C-F결합이 끊어질 수 있고, 이에 따라, 탄소 기반 라디칼(*)이 생성될 수 있다. 상기 언더레이어 조성물의 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 상기 제1 작용기의 탄소 원자들 사이의 이중결합이 끊어지면서 상기 탄소 기반 라디칼(*)과 반응할 수 있고, 이에 따라, 탄소 원자들 사이의 공유결합이 이루어질 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다. 이 경우, 상기 노광된 상기 포토레지스트막(120)을 상기 언더레이어(110) 상에 고정시키기 위한, 추가적인 열처리 공정(일 예로, 베이킹 공정)은 생략될 수 있다.

[0123] 도 3을 참조하면, 상기 노광 공정 후, 상기 포토 마스크(130)는 제거될 수 있다. 상기 노광된 포토레지스트막(120) 상에 현상 공정이 수행될 수 있다. 상기 현상 공정을 수행하는 것은, 현상액을 이용하여 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 포토레지스트 패턴으로 지칭될 수 있다. 상기 현상액은 불소계 용제 및 이를 포함하는 용액을 포함할 수 있다. 상기 불소계 용제는 일 예로, Hydrofluoroether(HFE) 및 perfluorocarbon(PFC) 중에서 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 현상 공정에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)이 선택적으로 제거될 수 있고, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 네거티브형(negative tone) 패턴일 수 있다.

[0124] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 조성물은 불소 원자를 포함하지 않을 수 있고, 이에 따라, 상기 불소계 용제에 대한 용해성을 갖지 않을 수 있다. 따라서, 상기 불소계 용제를 이용한 상기 현상 공정 동안, 상기 언더레이어(110)의 손상이 방지될 수 있다. 더하여, 상기 언더레이어 조성물은 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기(R_f)와 화학적으로 결합할 수 있는 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 상기 제1 작용기를 포함할 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다.

[0125] 본 발명의 개념에 따르면, 상기 포토레지스트막(120)은 상기 불소화 알킬기(R_f)를 포함하는 상기 레지스트 조성물을 포함할 수 있고, 상기 언더레이어 조성물은 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기(R_f)와 화학적으로 결합할 수 있는 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 또는 상기 제1 작용기를 포함할 수 있다. 상기 노광 공정 동안 상기 레지스트 조성물의 상기 불소화 알킬기들(R_f)의 가교 결합에 의해, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 제2 부분(124) 사이의 용해도 차이가 발생될 수 있고, 상기 용해도 차이를 이용하여 상기 현상 공정이 수행될 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 해상도 및 감도가 개선될 수 있다. 더하여, 상기 포토레지스트 패턴(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트 패턴(122)의 붕괴가 억제될 수 있다.

[0126] 도 4를 참조하면, 상기 포토레지스트 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 포토레지스트 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.

[0127] 본 발명의 실시예들에 따른 상기 언더레이어 조성물을 이용하여 형성된 다층 구조가 설명된다.

[0128] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 1을 참조하여 설명한 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 언더레이어(110)는 상술한 언더레이어 조성물을 포함할 수 있다. 일 예로, 상기 언더레이어 조성물은 비닐기($-\text{CH}=\text{CH}_2$)를 갖는 상기 단분자를 포함할 수 있고, 일 예로, 상기

단분자는 실리콘 원자에 결합된 비닐기(Si-CH=CH_2)를 포함할 수 있다. 다른 예로, 상기 언더레이어 조성물은 상술한 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 상기 불소화 알킬기를 포함하는 상기 레지스트 조성물을 포함할 수 있다.

[0129] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 2를 참조하여 설명한, 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트막(120)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)은 상기 광(140)에 노출된 상기 제1 부분(122), 및 상기 광(140)에 노출되지 않은 상기 제2 부분(124)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 불소화 알킬기들이 서로 가교된 화학구조를 가질 수 있고, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제2 부분(124)의 화학구조는 변하지 않을 수 있다. 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122) 내 상기 불소화 알킬기들(R_f) 중 일부는 상기 전자선 또는 상기 극자외선의 노광 하에서 상기 언더레이어 조성물의 비닐기(-CH=CH_2) 또는 상기 제1 작용기와 반응할 수 있고, 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)과 상기 언더레이어(110) 사이의 경계에서, 상기 탄소 원자들 사이의 공유결합이 이루어질 수 있다. 이에 따라, 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)은 상기 언더레이어(110)와의 화학결합을 통해 상기 언더레이어(110) 상에 고정될 수 있다.

[0130] 일부 실시예들에 따르면, 다층 구조는 도 3을 참조하여 설명한, 상기 하부막(100), 상기 언더레이어(110) 및 상기 포토레지스트 패턴(122)을 포함할 수 있다. 상기 포토레지스트 패턴(122)은 상기 포토레지스트막(120)의 상기 제1 부분(122)에 대응할 수 있다.

[0131] **도 7은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판과 물 사이의 접촉각을 나타내는 도면이다.**

[0132] 도 7을 참조하면, 기판(bare), hexamethyldisilazane (HMDS)로 코팅된 기판, 1,3-divinyltetramethyldisilazane (DVS)로 코팅된 기판, 및 Vinyltrimethoxysilane(VTMS)로 코팅된 기판에 대해, 물과의 접촉각을 측정한 결과, 각각 약 52° , 약 63.4° , 약 65° 및 약 70.1° 임을 확인할 수 있다. 일 예로, 상기 기판은 실리콘 기판일 수 있고, 도 1 내지 도 4를 참조하여 설명한 상기 하부막(100)에 대응할 수 있다. 도 7의 결과로부터, 상기 언더레이어 조성물이 비닐기(-CH=CH_2)를 갖는 상기 단분자를 포함하는 경우, 상기 단분자가 상기 하부막(100)의 표면과 화학적으로 반응하여 비닐기(-CH=CH_2)를 갖는 상기 단분자가 상기 하부막(100) 표면에 고정됨을 확인할 수 있다.

[0133] **도 8 내지 도 10은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화를 나타내는 그래프들이다.**

[0134] 실험예1

[0135] 기판(bare), hexamethyldisilazane (HMDS)로 코팅된 기판, 및 1,3-divinyltetramethyldisilazane (DVS)로 코팅된 기판 상에 포토레지스트막을 형성하고, 전자선(E-beam) 조사에 따른 상기 포토레지스트막의 용해도 변화를 평가했다. 상기 포토레지스트막은 상기 불소화 알킬기를 포함하는 상기 레지스트 조성물을 포함한다.

[0136] 1) 기판(bare) 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가

[0137] 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 PF-7600(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.

[0138] 2) HMDS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가

[0139] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 HMDS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110°C 에서 1분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 HMDS를 코팅했다. 이후 HMDS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초

간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.

[0140] 3) DVS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가

[0141] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 DVS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110 °C에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 DVS를 코팅했다. 이 후 DVS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이 후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.

[0142] 도 8은 실험예1의 결과를 나타낸다. 도 8을 참조하면, 표면처리되지 않은 실리콘 기판(Bare)의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $488 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. HMDS 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $496 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. DVS로 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $441 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, DVS로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있었다.

[0143] 실험예2

[0144] 기판(bare), 및 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS)로 코팅된 기판 상에 포토레지스트막을 형성하고, 극자외선(EUV) 조사에 따른 상기 포토레지스트막의 용해도 변화를 평가했다. 상기 포토레지스트막은 상기 불소화 알킬기를 포함하는 상기 레지스트 조성물을 포함한다.

[0145] 1) 기판(bare) 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가

[0146] 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 PF-7600(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 1.3% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막 (두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 $1 \sim 40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$), PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.

[0147] 2) VTMS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가

[0148] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 VTMS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110 °C에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 VTMS를 코팅했다. 이 후 VTMS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 1.3% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 $1 \sim 40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$), PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.

- [0149] 도 9는 실험예2의 결과는 나타낸다. 도 9를 참조하면, 표면처리되지 않은 실리콘 기판(Bare)의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 18 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. VTMS 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 12 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, VTMS로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 극자외선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있었다.
- [0150] 실험예3
- [0151] 기판(bare), 및 1,3-divinyltetramethyldisilazane (DVS)로 코팅된 기판 상에 포토레지스트막을 형성하고, 극자외선(EUV) 조사에 따른 상기 포토레지스트막의 용해도 변화를 평가했다. 상기 포토레지스트막은 상기 불소화 알킬기를 포함하는 상기 레지스트 조성물을 포함한다.
- [0152] 1) 기판(bare) 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가
- [0153] 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 HFE-7500(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 2.5% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막 (두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 1 ~ 40 mJ/cm^2), 2-propanol을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.
- [0154] 2) DVS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가
- [0155] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 DVS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110 °C에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 DVS를 코팅했다. 이 후 DVS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 HFE-7500(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 2.5% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 1 ~ 40 mJ/cm^2), 2-propanol을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.
- [0156] 도 10은 실험예3의 결과는 나타낸다. 도 10을 참조하면, 표면처리되지 않은 실리콘 기판(Bare)의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 26 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. DVS 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 19 mJ/cm^2 의 극자외선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, DVS로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 극자외선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있었다.
- [0157] **도 11 및 도 12는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판 상에 형성된 포토레지스트 패턴의 이미지들이다.**
- [0158] 실험예4
- [0159] 언더레이어가 형성되지 않은 기판(X), 및 비닐트리메톡시실란(Vinyltrimethoxysilane, VTMS)로 코팅된 기판 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0160] 1) 언더레이어가 형성되지 않은 기판(X) 상에 포토레지스트 패턴 형성
- [0161] 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 PF-7600(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 1.3% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80 °C에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막 (두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한

후(노광량 106.8 mJ/cm^2), PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0162] 2) VTMS로 코팅된 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성

[0163] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 VTMS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110°C 에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 VTMS를 코팅했다. 이 후 VTMS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 1.3% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 106.8 mJ/cm^2), PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0164] 도 11은 실험예4의 결과는 나타낸다. 극자외선 조사 하에서 (노광량 106.8 mJ/cm^2) 포토리소그래피 공정을 진행한 결과, 언더레이어가 형성되지 않은 기판(X) 상의 포토레지스트 패턴에서는 브릿지 결함이 발생되었으나, VTMS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트 패턴은 직선 형태를 가지도록 형성되었다.

[0165] 실험예5

[0166] 언더레이어가 형성되지 않은 기판(X), 및 3-divinyltetramethyldisilazane (DVS)로 코팅된 기판 상에 극자외선 리소그래피 공정을 수행하여 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0167] 1) 언더레이어가 형성되지 않은 기판(X) 상에 포토레지스트 패턴 형성

[0168] 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 HFE-7500(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 2.5% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막 (두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이 후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 114 mJ/cm^2), 2-propanol을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0169] 2) DVS로 코팅된 기판 상에 포토레지스트 패턴 형성

[0170] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 DVS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110°C 에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 DVS를 코팅했다. 이 후 DVS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 HFE-7500(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 2.5% wt/vol을 1,500 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 25 nm)을 형성하였다. 이후, 미국 Lawrence Berkeley National Laboratory가 보유하고 있는 MET5 EUV 노광기를 이용하여 극자외선을 조사한 후(노광량 114 mJ/cm^2), 2-propanol을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

[0171] 도 12는 실험예5의 결과는 나타낸다. 극자외선 조사 하에서 (노광량 114 mJ/cm^2) 포토리소그래피 공정을 진행한 결과, DVS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트 패턴의 패턴 거칠기(line edge roughness, LER)가 언더레이어가 형성되지 않은 기판(X) 상의 포토레지스트 패턴의 패턴 거칠기보다 감소하였다.

[0172] 도 13 내지 도 15는 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0173] 일부 실시예들에 따르면, 상기 언더레이어 조성물은 상기 제1 작용기는 갖는 공중합체를 포함할 수 있다. 도 13 내지 도 15에서, x축은 f1(ppm)을 나타내고, y축은 세기(단위: 임의의 값. a.u.)를 나타낸다. 도 13은 상기 합성예1에 따라 합성된 공중합체의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내고, 도 14는 상기 합성예2에 따라 합성된 공중합체의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타내고, 도 15는 상기 합성예3에 따라 합성된 공중합체의 핵자기 공명 스펙트럼 결과를 나타낸다. 도 13 내지 도 15를 참조하면, 상기 합성예1 내지 합성예3에 따라 생성된 상기 공중합체는 상기 화학식8-1로 표시되는 물질인 것을 확인할 수 있다.

[0174] 도 16은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판과 물 사이의 접촉각을 나타내는 도면이다.

- [0175] 도 16을 참조하면, 상기 합성예1에 따라 생성된 공중합체(고분자-1)로 코팅된 기판, 상기 합성예2에 따라 생성된 공중합체(고분자-2)로 코팅된 기판, 및 상기 합성예3에 따라 생성된 공중합체(고분자-3)으로 코팅된 기판에 대해, 물과의 접촉각을 측정한 결과, 각각 약 66.7° , 약 76.7° , 및 약 83° 을 확인할 수 있다. 일 예로, 상기 기판은 실리콘 기판일 수 있고, 도 1 내지 도 4를 참조하여 설명한 상기 하부막(100)에 대응할 수 있다. 상기 합성예1 내지 합성예3, 및 도 16의 결과로부터, 상기 공중합체 내 상기 제1 작용기를 갖는 상기 제1 반복단위의 비율이 증가됨에 따라, 상기 기판(즉, 상기 하부막(100))의 표면의 소수성이 증가됨을 확인할 수 있다.
- [0176] 도 17은 본 발명의 일부 실시예들에 따른 언더레이어 조성물이 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화를 나타내는 그래프이다.
- [0177] 실험예6
- [0178] 기판(bare), hexamethyldisilazane (HMDS)로 코팅된 기판, 상기 합성예1에 따라 생성된 공중합체(고분자-1)로 코팅된 기판, 및 상기 합성예3에 따라 생성된 공중합체(고분자-3)으로 코팅된 기판 상에 포토레지스트막을 형성하고, 전자선(E-beam) 조사에 따른 상기 포토레지스트막의 용해도 변화를 평가했다. 상기 포토레지스트막은 상기 불소화 알킬기를 포함하는 상기 레지스트 조성물을 포함한다.
- [0179] 1) 기판(bare) 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가
- [0180] 표면처리되지 않은 실리콘 기판 상에 PF-7600(3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막 (두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사제 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.
- [0181] 2) HMDS로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가
- [0182] 실리콘 기판 상에 Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 HMDS를 용해시켜 만든 용액 20 wt%을 3000 rpm에서 30 초간 스핀 코팅한 뒤, 110°C 에서 1분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 HMDS를 코팅했다. 이 후 HMDS로 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이 후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.
- [0183] 3) 고분자-1로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가
- [0184] 실리콘 기판 상에, Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 상기 합성예1에 따라 생성된 공중합체(고분자-1)를 용해시켜 만든 용액 2.5% wt/vol을 2,000 rpm에서 60 초간 스핀코팅 한 뒤, 110°C 에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 상기 고분자-1을 코팅했다(두께 대략 45nm). 이 후, 상기 고분자-1이 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스핀 코팅한 뒤, 80°C 에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이 후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.
- [0185] 4) 고분자-3으로 코팅된 기판 상의 포토레지스트막의 용해도 변화 평가
- [0186] 실리콘 기판 상에, Propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)에 상기 합성예3에 따라 생성된 공중합체(고분자-3)를 용해시켜 만든 용액 2.5% wt/vol을 2,000 rpm에서 60 초간 스핀코팅 한 뒤, 110°C 에서 1 분 동안 가열하여, 상기 실리콘 기판 상에 상기 고분자-3을 코팅했다(두께 대략 45nm). 이 후, 상기 고분자-3이 코팅된 상기 실리콘 기판 상에 PF-7600 (3M사)에 용해시킨 레지스트 용액 4% wt/vol을 1,250 rpm에서 60 초간 스

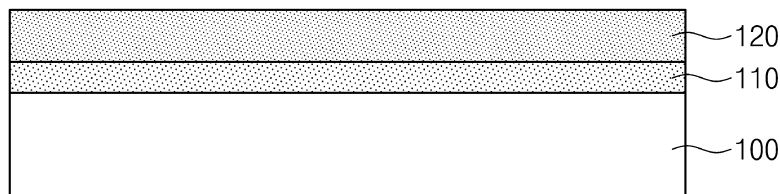
핀 코팅한 뒤, 80 ℃에서 1분 동안 가열하여 포토레지스트 박막(두께 대략 100 nm)을 형성하였다. 이 후 80 keV 가속전압 하에서 $50 \sim 1,500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선을 조사한 후 PF-7600을 이용하여 5초간 현상 공정을 진행하였다. 그 결과, 300 nm 선폭을 갖는 네거티브형 포토레지스트 패턴을 형성하였다. 이후 Kla-Tencor사에서 제조한 Alpha-step®D-300 stylus profiler를 통해, 상기 포토레지스트 패턴의 두께를 측정하였다. 상기 포토레지스트 박막의 두께 및 상기 포토레지스트 패턴의 두께 차이를 이용하여, 상기 포토레지스트막의 용해도를 평가하였다.

[0187] 도 17은 실험예6의 결과를 나타낸다. 도 17을 참조하면, 표면처리되지 않은 실리콘 기판(Bare)의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $488 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. HMDS 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $496 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 상기 고분자-1로 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $466 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 상기 고분자-3으로 코팅된 기판의 경우, 상기 포토레지스트 박막 상에 $445 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 전자선이 조사될 때, 상기 포토레지스트 패턴의 두께가 상기 포토레지스트 박막의 두께의 약 50%를 유지할 수 있었다. 즉, 상기 고분자-1 및 상기 고분자-3으로 코팅된 기판의 경우, 상대적으로 더 작은 전자선 조사량을 이용하여 네거티브형 상기 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있었다.

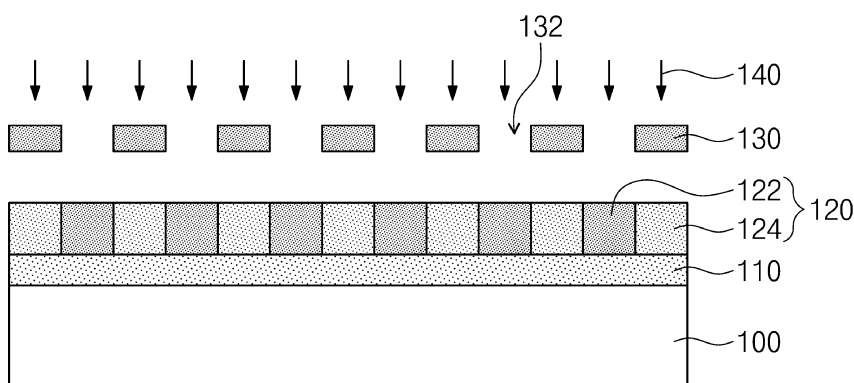
[0188] 본 발명의 실시예들에 대한 이상의 설명은 본 발명의 설명을 위한 예시를 제공한다. 따라서 본 발명은 이상의 실시예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 상기 실시예들을 조합하여 실시하는 등 여러 가지 많은 수정 및 변경이 가능함은 명백하다.

도면

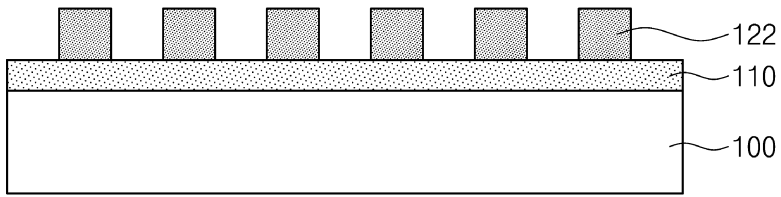
도면1



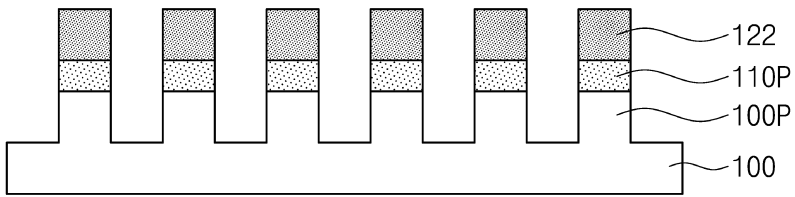
도면2



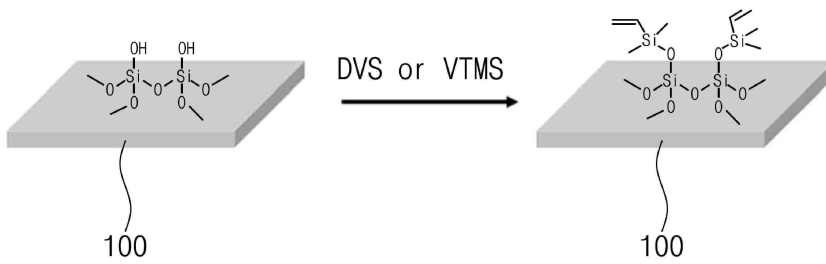
도면3



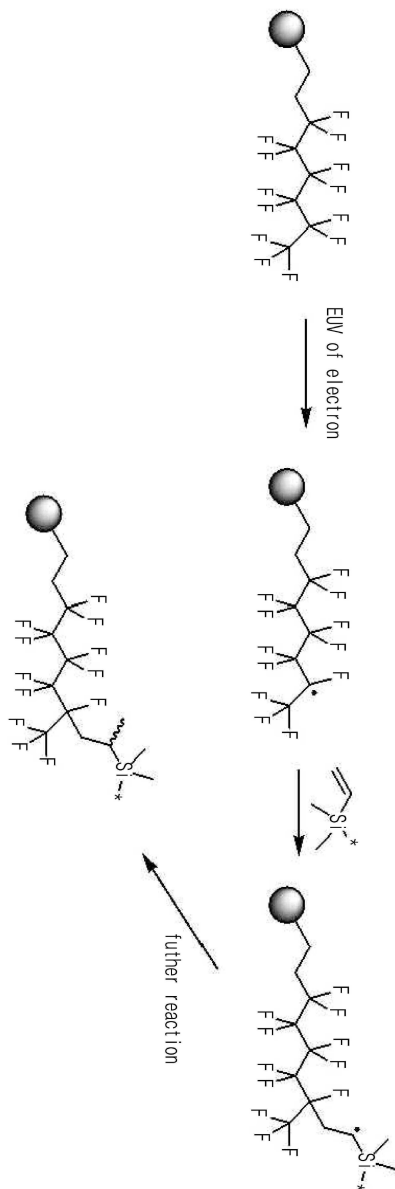
도면4



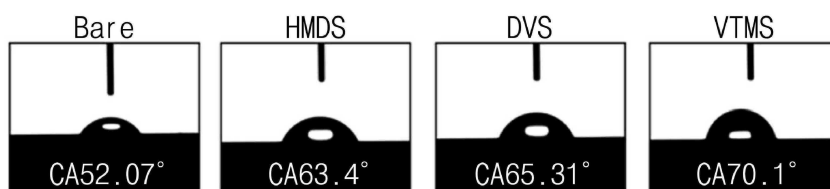
도면5



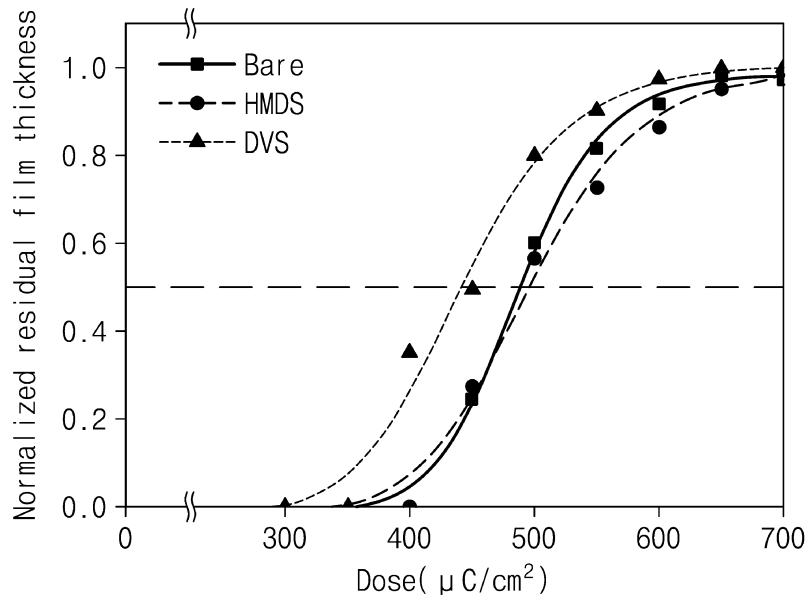
도면6



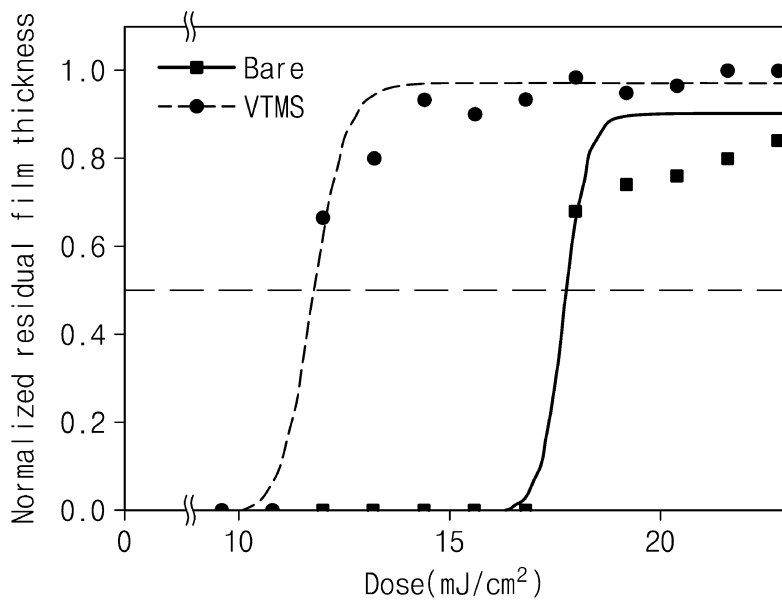
도면7



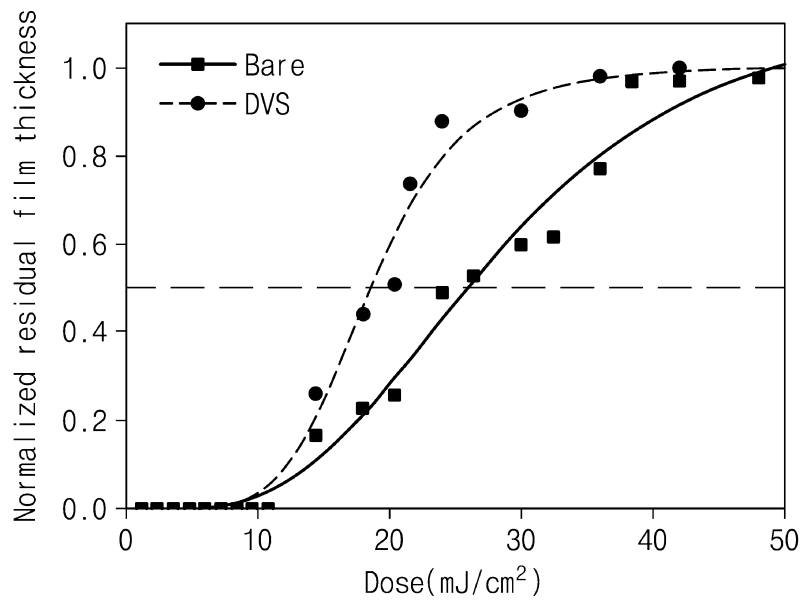
도면8



도면9



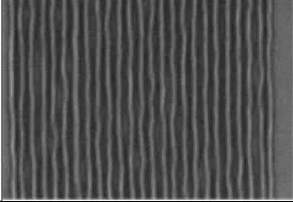
도면10



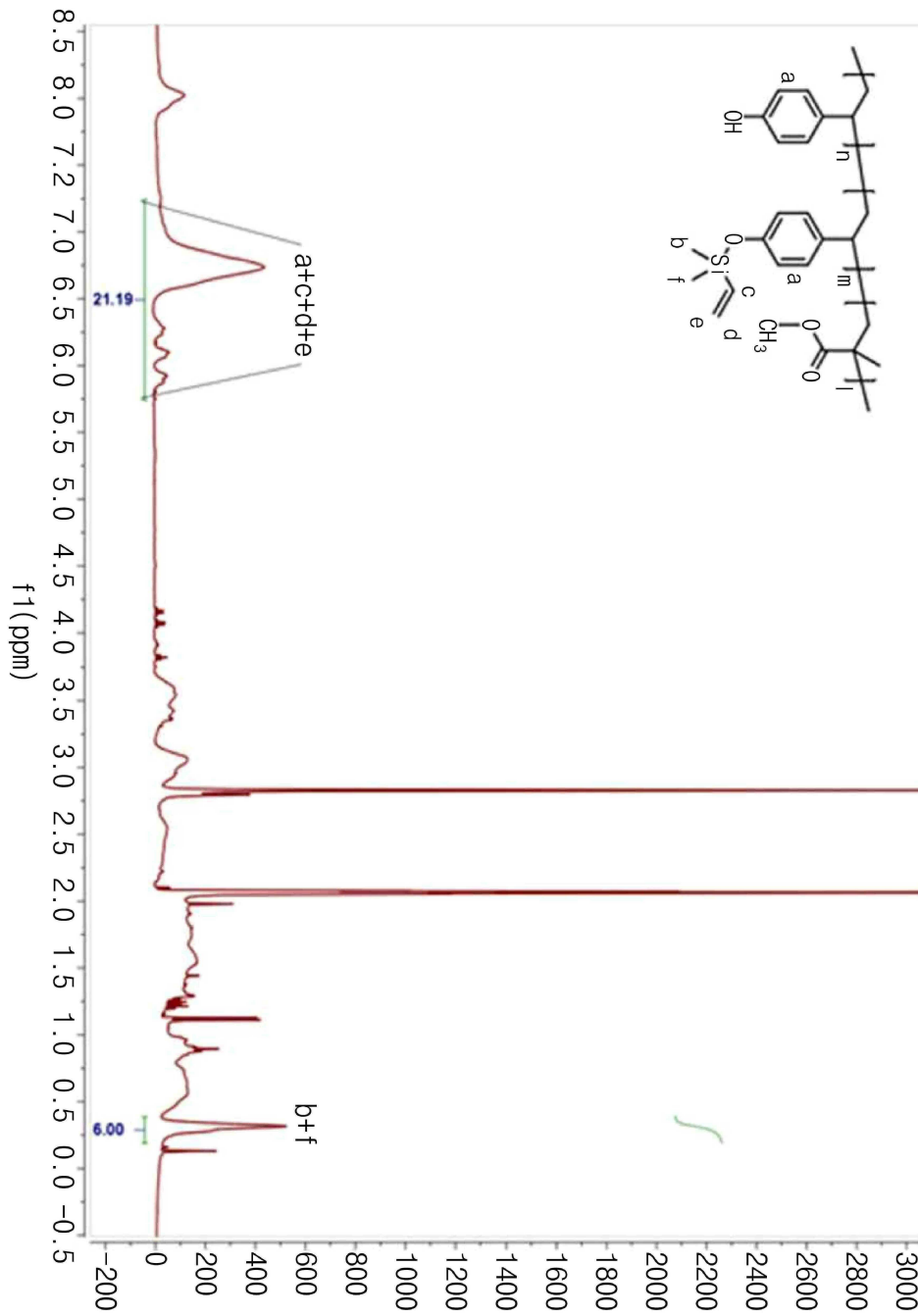
도면11

극자외선 조사를 통한 패턴 제조		
Under layer	X	VTMS
Pattern image		
Dimension	12nm HP pattern	
Dose	106.8mJ/cm²	

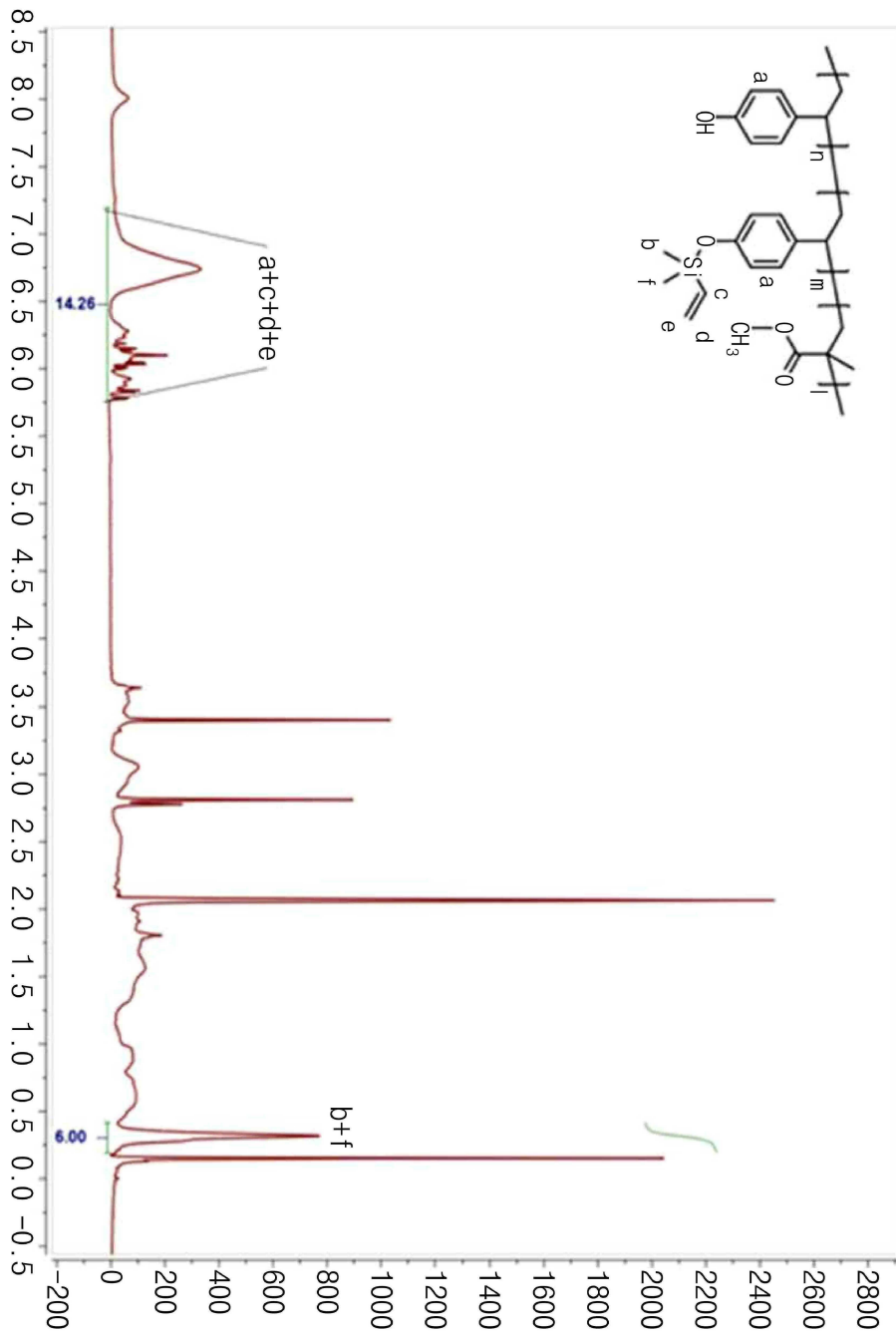
도면12

극자외선 조사를 통한 패턴 제조		
Under layer	X	DVS
Pattern image		
Dimension	24nm HP pattern	
Dose	114mJ/cm ²	

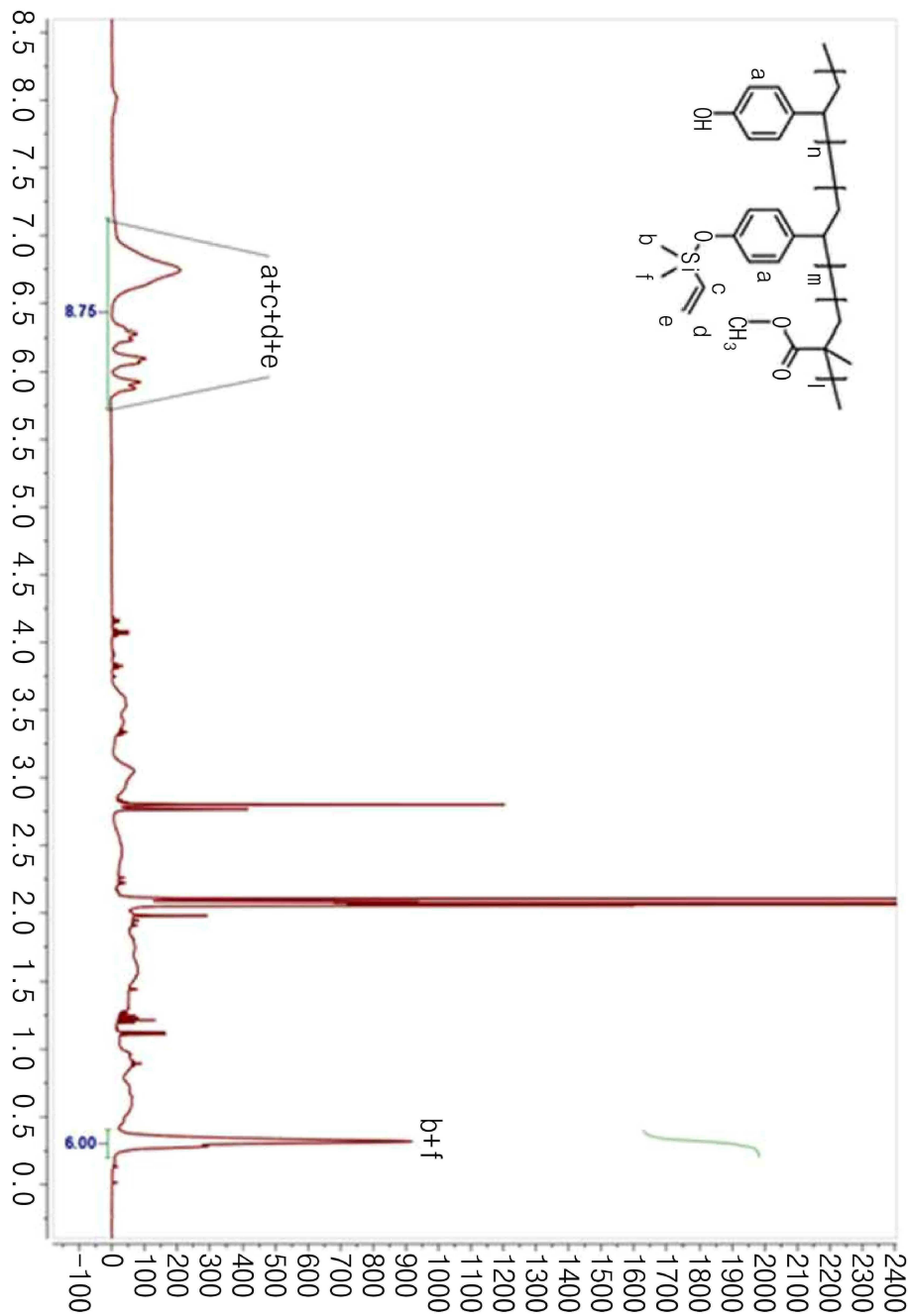
도면13



도면14



도면15



도면16



도면17

