



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G03F 7/11 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월23일 10-0676885 2007년01월25일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2004-0100527 2004년12월02일 2005년01월26일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2006-0061708 2006년06월08일
----------------------------------	---	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 주식회사 하이닉스반도체
 경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1

(72) 발명자 정재창
 서울특별시 강동구 상일동 상일주공아파트 주공7단지 724-303

 복철규
 경기 이천시 증포동 신한아파트 109동 1103호

 임창문
 경기 이천시 부발읍 아미리 현대3차아파트 301-1005

 문승찬
 경기도 용인시 풍덕천동 수지2지구 임광아파트 301-401

(74) 대리인 특허법인아주

(56) 선행기술조사문헌 JP02000974 A JP57004941 A * 심사관에 의하여 인용된 문헌	JP03226756 A KR1020060003399 A
--	-----------------------------------

심사관 : 이동욱

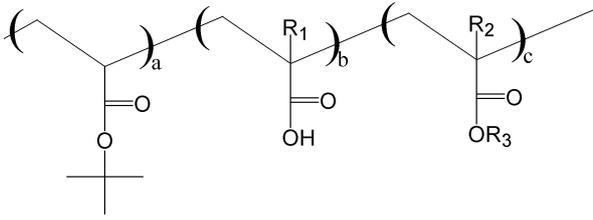
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 상부 반사방지막 중합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는상부 반사방지막 조성물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체 및 이를 포함하는 상부 반사방지막 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

상기 화학식 1의 구조를 가지는 중합체를 사용하여 상부 반사방지막을 형성할 경우 물에 녹지 않으므로 물을 광원에 대한 매질로 사용하는 이물질 리소그래피에 적용할 수 있을 뿐 아니라, 하부층으로부터의 반사도를 감소시켜 CD 균일도를 증가시킬 수 있게 되어, 초미세 패턴의 형성이 가능하게 된다.

대표도

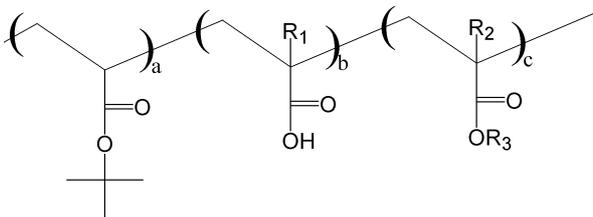
도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체.

[화학식 1]



[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

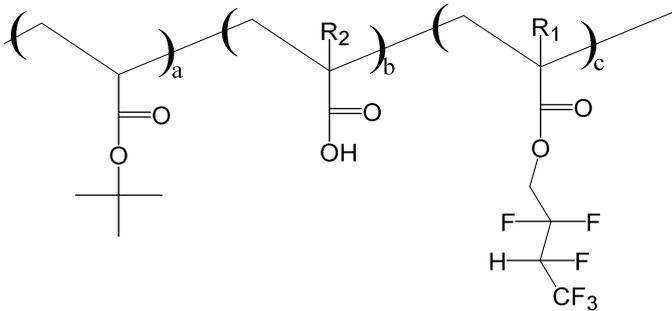
상기 중합체는 1,000-100,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 2의 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)인 상부 반사방지막 중합체.

[화학식 2]



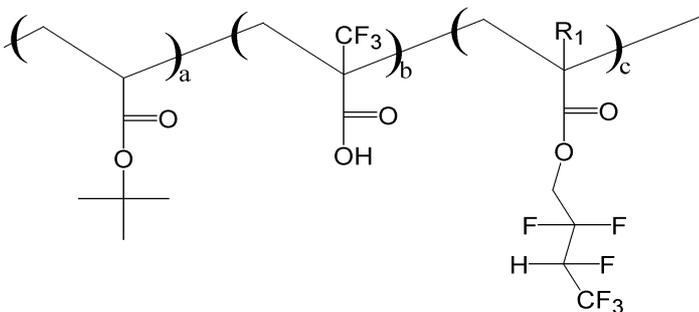
[상기 식에서, R1 및 R2는 메틸기를 나타내고, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 3의 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)인 상부 반사방지막 중합체.

[화학식 3]



[상기 식에서, R1은 메틸기를 나타내고, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

청구항 5.

t-부틸아크릴레이트 단량체, 메트 아크릴산 단량체 및 2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트 단량체를 유기용매에 용해시킨 후, 중합개시제를 첨가한 다음, 57°C-77°C의 온도에서 2-10시간 동안 상기 각 단량체들을 자유 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는, 제 3 항에 의한 상부 반사방지막 중합체의 제조방법.

청구항 6.

t-부틸아크릴레이트 단량체, 2-(트리플루오르메틸)아크릴산 단량체 및 2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트 단량체를 유기용매에 용해시킨 후, 중합개시제를 첨가한 다음, 57°C-77°C의 온도에서 2-10시간 동안 상기 각 단량체들을 자유 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는, 제 4 항에 의한 상부 반사방지막 중합체의 제조방법.

청구항 7.

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 유기용매로는 아세톤, PGMEA, 테트라하이드로푸란, 사이클로헥사논, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 용매를 사용하는 상부 반사 방지막 중합체의 제조방법.

청구항 8.

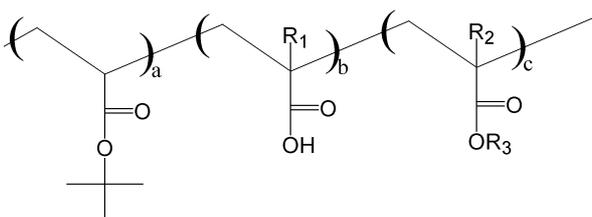
제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 중합 개시제로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 사용하는 상부 반사 방지막 중합체의 제조방법.

청구항 9.

하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체; 광산발생제; 및 유기용매를 포함하는 상부 반사방지막 조성물.

[화학식 1]



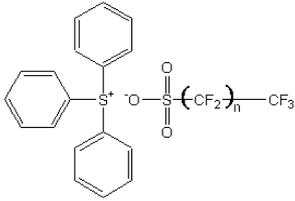
[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 광산발생제로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용하는 상부 반사방지막 조성물.

[화학식 4]



[상기 식에서, n= 7 내지 25이다.]

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 트리페닐설포늄 퍼플루오르옥탄설포네이트인 상부 반사방지막 조성물.

청구항 12.

제 9 항에 있어서,

상기 상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로, 0.05-5중량%의 광산발생제를 포함하는 상부 반사방지막 조성물.

청구항 13.

제 9 항에 있어서,

상기 유기용매는 노말부탄올인 상부 반사방지막 조성물.

청구항 14.

제 13 항에 있어서,

상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로, 1,000-10,000 중량%의 노말부탄올에 상기 중합체를 용해시켜 제조되는 상부 반사방지막 조성물.

청구항 15.

제 9 항에 있어서,

산화산 방지제를 부가적으로 포함하는 상부 반사방지막 조성물.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

상기 산화산 방지제는 L-프롤린인 상부 반사방지막 조성물.

청구항 17.

제 16 항에 있어서,

상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로, 1-20중량%의 L-프롤린(L-proline)을 포함하는 상부 반사방지막 조성물.

청구항 18.

제 9 항에 있어서

굴절율이 1.4 내지 2.0인 상부 반사방지막 조성물.

청구항 19.

제 9 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

반도체 소자의 제조 공정에 사용되는 상부 반사방지막 조성물.

청구항 20.

(a) 소정의 하부 구조가 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 도포하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트막의 상부에 제 9 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 의한 상부 반사방지막 조성물을 도포하여, 상부 반사방지막을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 포토레지스트막에 대해 노광 및 현상을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

청구항 21.

제 20 항에 있어서,

노광 전 또는 노광 후에 각각 베이킹 공정을 부가적으로 진행하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

청구항 22.

제 21 항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70-200℃의 온도에서 수행되는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

청구항 23.

제 20 항에 있어서,

상기 노광 공정에서의 광원에 대한 매질이 물인 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

청구항 24.

제 20 항에 있어서,

상기 현상 공정은 0.01 내지 5 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액을 현상액으로 이용하여 진행되는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 소자의 제조공정 중 포토리소그래피 공정에서 사용되는 반사방지막 중합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 반사방지막 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 50nm급 이하의 반도체 소자의 제조를 위하여 이멀전 리소그래피(immersion lithography)에서 사용될 수 있는 상부 반사방지막 중합체, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 상부 반사방지막 조성물에 관한 것이다.

포토리소그래피(Photolithography) 공정이라 불리는 사진 공정은, 포토마스크에 그려진 반도체 회로 패턴을 웨이퍼 상에 전사하는 공정으로, 반도체 제조 공정에 있어서, 회로의 미세화와 집적도를 결정짓는 핵심 공정이다.

최근 반도체 소자의 집적도가 향상됨에 따라 반도체 소자 제조공정에서 미세 가공에 대응한 기술 개발이 진행되고 있고, 이에 따라 포토리소그래피 공정에서의 미세 가공 기술 또한 한층 더 요구되고 있다. 즉, 회로 선폭이 더욱 미세화됨에 따라 이를 구현하기 위하여 조명 광원도 KrF-> ArF-> F2->EUV와 같이 보다 짧은 파장의 사용이 필수적으로 고려되고 있고, 또한 높은 구경수(high Numerical Aperture)의 렌즈도 요구되고 있다.

특히 최근에는 50nm급 이하의 소자를 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있는데, 이와 같은 추세에 부응하기 위해, 노광 광원으로서 F2 및 EUV를 사용하기 위한 관련 장비 및 재료의 개발 또한 활발히 진행 중에 있다. 그러나, F2의 경우, 기술적인 해결은 어느 정도 이루어졌다고 볼 수 있지만, 단기간에 고품질의 CaF₂의 대량생산이 어렵고, 또 펠리클(pellicle)에 있어서도 소프트 펠리클(soft pellicle)의 경우에는 157nm 광에 의하여 변성이 일어나서 수명이 너무 짧고, 하드 펠리클(hard pellicle)의 경우에는 비용이 과다하게 든다는 문제점 및 펠리클의 빛에 대한 굴절현상 때문에 당장 양산되기에 어렵다고 할 것이다. 또, EUV의 경우에는 이에 적합한 광원, 노광기 및 마스크 등의 개발이 이루어져야 하므로, 바로 실용화되기엔 무리가 있다고 할 것이다. 따라서, 현재로서는 ArF 엑시머레이저 대응 포토레지스트를 사용하여 보다 미세한 고정밀도의 포토레지스트 패턴을 형성하는 것이 중요한 과제로 되고 있으며, 그리하여 최근 관심을 모으고 있는 기술이 바로 이멀전 리소그래피이다.

현재까지 사용되고 있는 리소그래피 공정은 드라이 리소그래피(dry lithography)로서 노광렌즈와 웨이퍼 사이가 공기로 채워진 노광시스템이다. 이에 비하여, NA scaling 기술에 해당하는 이멀전 리소그래피(immersion lithography)는 노광렌즈와 웨이퍼 사이가 물로 채워진 노광시스템이다. 상기와 같은 이멀전 리소그래피의 경우, 광원에 대한 매질이 물이므로, 공기에 대한 물의 굴절을 만큼, 즉 1.4배 만큼 NA가 커지는 효과가 있어 궁극적으로 해상력이 좋아지는 효과가 있다.

50nm급 이하 반도체 소자의 제조에 있어서, 또 하나 해결해야 할 문제점은 이와 같은 초미세 패턴 형성 공정에서는, 포토레지스트막에 대한 하부층의 광학적 성질 및 포토레지스트막 자체의 두께 변동에 의한 정재파, 반사 노칭과 상기 하부층으로부터의 회절광 및 반사광 등에 의하여, 포토레지스트 패턴의 CD 변동이 불가피하게 일어난다는 점이다. 따라서, 하부층에서의 반사광 등을 방지하기 위해, 노광원으로 사용하는 빛의 파장대에서 광흡수를 잘하는 물질을 도입하게 되었는데, 이를 반사방지막이라 한다. 과거에는 주로 하부층과 포토레지스트막 사이에 적용되는, 하부 반사방지막만을 사용하였으나, 최근에는 포토레지스트 패턴이 더욱 미세화됨에 따라 상부에서의 반사광 및 회절광 등에 의한 포토레지스트 패턴의 무너짐 등의 문제점을 해결하기 위하여, 상부 반사방지막도 도입하고 있다. 즉, 반도체 디바이스의 축소에 따라 패턴이 극도로 미세화됨으로써, 하부 반사방지막 만으로는 난반사에 의한 패턴의 무너짐을 완전히 방지하기 어려워짐에 따라, 상부로부터의 패턴의 무너짐을 방지할 수 있는 상부 반사방지막(Top Anti-Reflective Coating ; TARC)이 도입되게 된 것이다.

그러나, 종래에 드라이 리소그래피에 사용되는 재료인 상부 반사방지막의 경우, 수용성이므로(KrF, ArF용), 이멀전 리소그래피에 적용할 수 없었다. 즉, 이멀전 리소그래피에서는 광원에 대한 매질이 물이기 때문에 이 물에 의해 상부 반사방지막이 용해된다는 문제점이 있었다.

따라서, 상부 반사방지막이 이멀전 리소그래피에 사용되기 위해서는 다음과 같은 요건을 만족해야 한다. 즉, 이멀전 리소그래피용 상부 반사방지막이 만족해야 하는 조건은, 1) 광원에 대해 투명해야 하고, 2) 상부 반사방지막 하부에 사용되는 감광제에 따라 차이는 있지만 대개의 경우 상부 반사방지막의 굴절율이 1.4-2.0이어야 하며, 3) 감광제 위에 상부 반사방지막을 코팅할 때 이 상부 반사방지막 조성물이 감광제를 용해시키지 않아야 하고 4) 노광시 물에 용해되지 않아야 하며 5) 현상시 현상액에 용해되어야 하고, 5) 패턴 형성시 수직의 패턴을 얻을 수 있어야 한다.

상기한 바와 같이, 이멀전 리소그래피용 상부반사방지막은 만족시켜야 할 조건이 매우 까다롭기 때문에, 아직도 그 개발에 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 특히 상기 5)항목의 문제점을 해결하기 위해서는 새로운 개념의 상부반사방지막 조성물이 필요하다.

그리하여, 물에 용해되지 않아 이멀전 리소그래피에 적용가능하며, 반도체 패턴 형성시 수직의 패턴을 얻을 수 있는 이멀전 리소그래피 전용 상부 반사방지막의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

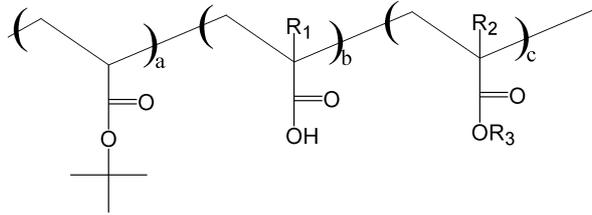
상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 물에 녹지 않아 이멀전 리소그래피에서 사용될 수 있고, 또한 포토레지스트 패턴 형성에 있어서 포토레지스트 막내의 광의 다중 간섭을 방지하고 포토레지스트막 두께의 변동에 따른 포토레지스트 패턴 치수폭의 변동을 억제하기 위한 상부 반사방지막 중합체, 이의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 이러한 상부 반사 방지막 중합체를 함유하는 상부 반사 방지막 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성 방법을 제공하는 데에 있다.

발명의 구성

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체를 제공한다.

화학식 1

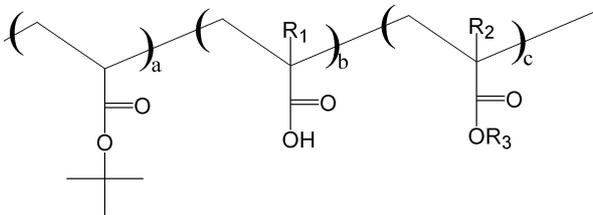


[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

본 발명은 또한, 상기 상부반사방지막중합체 중에서도 특히, 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트) 및 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)의 제조방법을 제공한다.

나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체; 광산발생제; 및 유기용매를 포함하는 상부 반사방지막 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



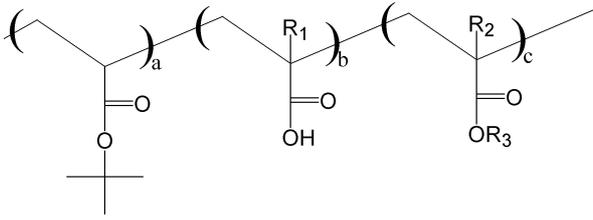
[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

이에 더하여, 본 발명은 (a) 소정의 하부 구조가 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 도포하는 단계; (b) 상기 포토레지스트막의 상부에 본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물을 도포하여 상부 반사방지막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 포토레지스트막에 대해 노광 및 현상을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 제공한다.

이하에서 본 발명의 구성을 더욱 상세하게 설명한다.

우선, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체를 제공한다.

[화학식 1]



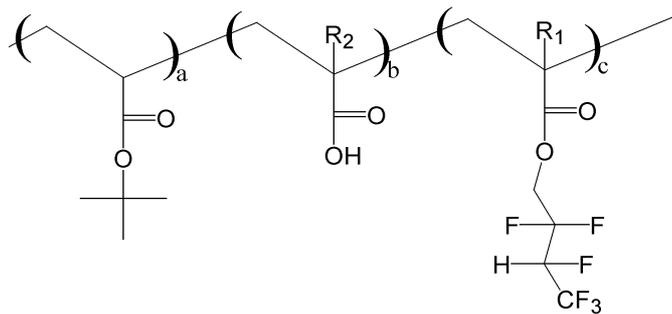
[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

상기 화학식 1로 표시되는 본 발명에 의한 상부 반사방지막 중합체는 투과도가 높아 상부 반사방지막에 사용하기에 적당하다. 또한 노광후 현상액에 잘 녹아서 패턴 형성에 전혀 영향을 주지 않는다. 더구나, 물에 용해되지 않아 이물질 리소그래피에 적용될 수 있고, 포토레지스트 상부에서의 난반사 및 이에 의한 패턴의 무너짐 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.

이와 같은, 본 발명에 의한 상부 반사 방지막 중합체는 1,000 - 1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지게 되며, 바람직하게는, 1,000 - 100,000의 중량 평균 분자량을 갖는다. 이는 포토레지스트막 상부에 코팅되는 반사 방지막의 용해도 또는 굴절을 등의 물성을 고려한 것으로, 분자량이 지나치게 높아질 경우, 현상액에 대한 용해도가 저하되어 현상공정 후에도 반사방지막이 남아 패턴 오염이 된다는 문제점이 발생하고, 분자량이 지나치게 낮아지면 반사 방지막의 굴절율이 최적화될 수 없을 뿐 아니라, 포토레지스트막 상부에 제대로 오버코팅될 수 없다.

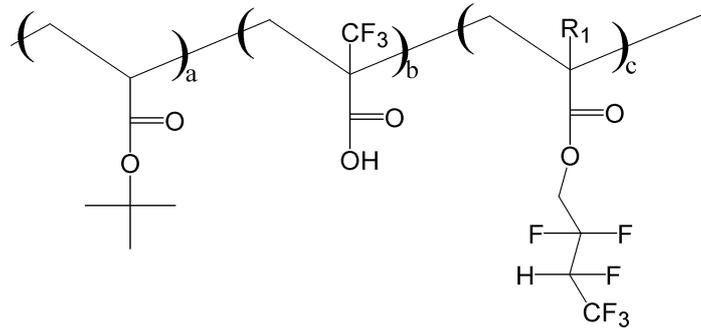
본 발명에서 사용되는 상부반사방지막 중합체는 상기 화학식 1과 같은 구조를 가지는 상부반사방지막 중합체라면 특별히 제한되지 않는다고 할 것이나, 그 중에서도 특히 하기 화학식 2의 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트) 또는 하기 화학식 3의 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)가 바람직하다.

화학식 2



[상기 식에서, R1 및 R2는 메틸기를 나타내고, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

화학식 3



[상기 식에서, R1은 메틸기를 나타내고, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

본 발명은, 또한, t-부틸아크릴레이트 단량체, 메트 아크릴산 단량체 및 2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트 단량체를 유기용매에 용해시킨 후, 중합개시제를 첨가한 다음, 57°C-77°C의 온도에서 2-10시간 동안 상기 각 단량체들을 자유 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는, 상기 화학식 2의 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)의 제조방법을 제공한다.

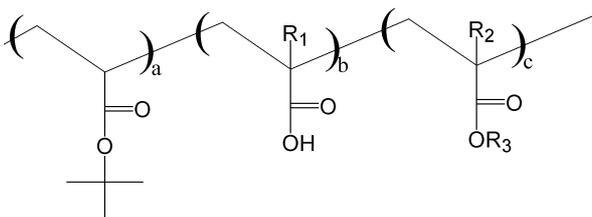
이에 더하여, 본 발명은 t-부틸아크릴레이트 단량체, 2-(트리플루오르메틸)아크릴산 단량체 및 2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트 단량체를 유기용매에 용해시킨 후, 중합개시제를 첨가한 다음, 57°C-77°C의 온도에서 2-10시간 동안 상기 각 단량체들을 자유 라디칼 중합시키는 것을 특징으로 하는, 상기 화학식 3의 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)의 제조방법을 제공한다.

이러한 제조 방법에 있어서, 상기 유기 용매로는 자유 라디칼 중합 반응에 대한 일반적인 유기 용매를 모두 사용할 수 있으나, 특히, 아세톤, PGMEA, 테트라하이드로퓨란, 사이클로헥산, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 에틸아세테이트, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 이 중에서도 아세톤을 사용하는 것이 가장 바람직하다.

또한, 상기 중합개시제로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼옥사이드, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하며, 이 중에서도, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)을 사용함이 가장 바람직하다.

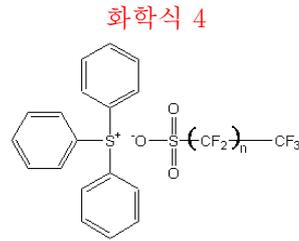
본 발명은 또한, 하기 화학식 1로 표시되며, 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 상부 반사방지막 중합체; 광산발생제; 및 유기용매를 포함하는 상부 반사방지막 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



[상기 식에서, R1, R2는 수소, 불소, 메틸 또는 불화메틸이고, R3는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소 또는 수소 중 일부가 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 탄화수소를 나타낸다. a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

본 발명에 의한 상부반사방지막 조성물에서 사용되는, 광산발생제로서는 특히 제한되지 않는다고 할 것이나, 그 중에서도 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이 때, n값이 7미만이면, 상부 반사방지막이 이멸전액인 물에 녹아서 광산발생제가 석출되게 되므로, 노광렌즈를 오염시키게 되고, n값이 26이상이면, 분자량이 너무 커서 산의 확산이 곤란해지게 되어, 현상공정에서 문제가 되므로, n값은 7 내지 25가 바람직하다. 이와 같은 화합물은 물에 대한 용해도가 극히 적으면서 광산발생제 역할을 수행할 수 있으므로, 이멸전용 상부 반사방지막 조성물에서 사용될 수 있다. 또한, 이는 패턴 형성시 상부 반사방지막 조성물에 의해 감광제 상부의 광산발생제가 일부 용해되어 상부가 두꺼운 형태의 단면이 되는 것을 방지하는 기능을 하게 된다.



[상기 식에서, n=7 내지 25이다.]

본 발명에서의 광산발생제로는 특히 n값이 7인 트리페닐설포늄 퍼플루오르옥탄설포네이트가 바람직하다.

본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물은, 상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로 하여, 0.05-5중량%의 광산발생제를 포함한다. 상부 반사방지막 조성물에서 광산발생제가 상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로 0.05중량% 미만으로 포함되는 경우에는, 상기에서 언급한 광산발생제로서의 효과를 거의 얻을 수 없게 되고, 상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로 5중량% 초과량으로 포함되는 경우에는, 193nm 광을 흡수하게 되어 실제로 상부 반사방지막으로서의 역할을 수행하기 힘들게 되고 또한 감광제에 도달하는 빛의 양의 감소로 인하여 더 많은 노광 에너지를 요구하게 됨으로 인해 생산성이 감소되므로, 상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로 하여, 0.05-5중량%의 양이 포함됨이 바람직하다.

또한, 본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물에서 사용될 수 있는 유기용매로는, 상부반사방지막 중합체 및 트리페닐설포늄 퍼플루오르옥탄설포네이트 등의 광산발생제 등을 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지는 않는다고 할 것이나, 그 중에서도 노말부탄올을 사용하는 것이 바람직하다. 이는 노말부탄올이 대부분의 감광제를 녹이지 않아서, 감광제 위에 코팅할 때 상부 반사방지막 조성물과 하부의 감광제 상호간에 섞임이 없기 때문이다.

상기 본 발명의 상부 반사방지막 조성물에 있어서는, 상부 반사방지막 중합체의 양을 기준으로, 1,000-10,000중량%의 노말부탄올을 사용함이 바람직하다. 이는 반사방지막의 두께를 고려한 것으로, 노말부탄올의 양이 지나치게 적어지거나, 많아지면 반사방지막의 최적 두께를 달성하기 힘들게 된다.

또한, 본 발명의 상부 반사방지막 조성물은 부가적으로, 산화산방지제를 포함할 수 있다. 사용될 수 있는 산화산방지제로는, 산화산을 억제하는 기능을 가진 것이라면 특별히 제한은 없으나, 그 중에서 L-프롤린(L-proline)이 바람직하다. 또한, 산화산방지제로서 L-프롤린이 사용되는 경우의 상부반사방지막 조성물은, 상부반사방지막 중합체의 양을 기준으로 1-20 중량%의 L-프롤린을 포함할 수 있다. 이는 상부 반사방지막 조성물에 포함되어, 비노광 부위로의 산화산을 더욱 억제하는 역할을 한다.

본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물은 1.4 내지 2.0의 최적화된 굴절율을 가질 수 있으므로, 포토레지스트막 상부에 오버코팅되어 반사도를 최소화할 수 있고, 이에 따라, 포토레지스트 상부에서의 반사광에 의한 패턴의 무너짐 현상 등을 방지할 수 있다.

본 발명은 또한, (a) 소정의 하부 구조가 형성된 반도체 기판 상에 포토레지스트막을 도포하는 단계; (b) 상기 포토레지스트막의 상부에 본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물을 도포하여 상부 반사방지막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 포토레지스트막에 대해 노광 및 현상을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 제공한다.

상기 본 발명의 패턴 형성 방법은 본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물을 이용하여, 포토레지스트의 상부에 반사방지막을 형성하는 구성에 그 특징이 있는 것으로, 상기 반사방지막은 1.4-2.0의 굴절율을 가지고 있어서 포토레지스트막의 상부에서의 반사도를 최소화할 수 있으므로, 본 발명의 패턴 형성 방법에 의해 포토레지스트 패턴을 형성함으로써, 패턴의 균일도를 현저히 향상시킬 수 있다.

상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 노광 전 및/또는 노광 후에 베이킹 공정을 부가적으로 진행할 수 있으며, 상기 베이킹 공정은 70-200℃의 온도에서 수행됨이 바람직하다.

이러한 본 발명의 반사방지막 조성물 및 패턴 형성 방법은 주로 ArF 광원(193nm)을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 적용되나, 물을 매질로 해서 사용할 수 있는 경우라면, 더욱 단파장의 광원 즉, F2, EUV 등을 사용하여 수행되는 초미세패턴 형성 공정에 있어서도 마찬가지로 적용될 수 있다. 그리고, 이러한 광원을 사용하는 상기 노광 공정은 0.1 내지 50mJ/cm²의 노광 에너지로 진행됨이 바람직하다.

한편, 상기 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 현상 공정은 알칼리 현상액을 이용하여 진행될 수 있으며, 특히, 상기 알칼리 현상액으로는 0.01 내지 5 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액을 사용함이 바람직하다.

또한 본 발명은 상기 본 발명의 상부 반사방지막 조성물을 반도체 소자의 제조 공정에 사용하는 용도를 제공한다. 즉, 상기 본 발명의 상부 반사방지막 조성물은 초미세 패턴 형성 공정 이외에도, 여러 가지 반도체 소자의 제조 공정에 사용되어 난 반사를 최소화시킬 수 있다.

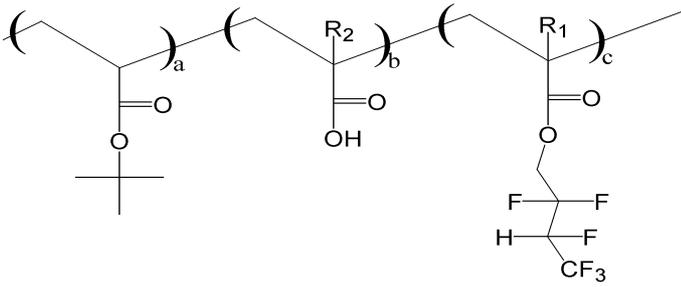
다만, 각 공정의 종류에 따라, 당업자에게 자명한 통상의 방법으로 상기 상부 반사방지막 조성물을 적용할 수 있다 할 것이므로, 상기 본 발명의 반사방지막 조성물을 반도체 소자의 각 제조 공정에 적용하는 방법에 대한 구체적인 개시는 생략하기로 한다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니고 단지 예시로 제시된 것이다.

실시예 1) 상부 반사방지막 중합체; 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)의 제조

t-부틸아크릴레이트 3g, 메트 아크릴산 2.5g, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트 4.5g 및 AIBN 0.2g을 아세톤 용매 50g에 녹인후, 67℃의 온도에서 6시간 동안 중합 반응시켰다. 중합 반응이 완료된 후, 물에서 침전을 잡아 필터링하고, 진공 건조하여, 하기 화학식 2의 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)를 수율 72%로 수득하였다. 상기 중합체에 대한 NMR 그래프를 도 1에 첨부하였다.

[화학식 2]

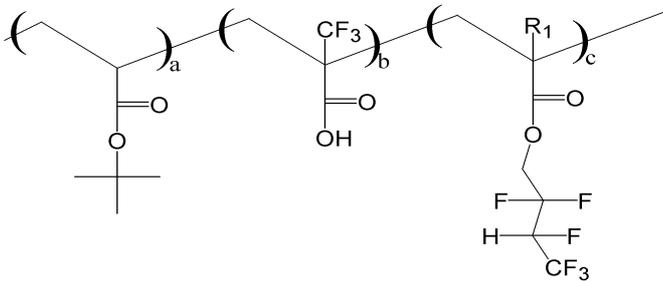


[상기 식에서, R1 및 R2는 메틸기를 나타내고, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

실시예 2) 상부 반사방지막 중합체; 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)의 제조

t-부틸아크릴레이트 5g, 2-(트리플루오르메틸)아크릴산 2.5g, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트 2.5g 및 AIBN 0.2g을 아세톤 50g에 녹인후, 67℃의 온도에서 6시간 동안 중합 반응시켰다. 중합 반응이 완료된 후, 물에서 침전을 잡아 필터링하고, 진공 건조하여, 하기 화학식 3의 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)를 수율 75%로 수득하였다. 상기 중합체에 대한 NMR 그래프를 도 2에 첨부하였다.

[화학식 3]



[상기 식에서, R1은 메틸기를 나타내고, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로서, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.]

실시예 3) 상부 반사방지막 조성물의 제조 및 패턴 형성 실험

상기 실시예 1에서 제조된 폴리(t-부틸아크릴레이트-메트아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트) 1.0g 및 트리페닐설포늄 퍼플루오르옥탄설포네이트 0.08g을 60g의 노말부탄올에 녹여 이물질 리소그래피용 상부 반사방지막 조성물을 제조하였다.

웨이퍼 위에 JSR의 AR1221J 감광제를 200nm 코팅한 후에 130℃에서 90초간 베이킹하였다. 코팅된 감광제 위에 상기에서 제조된 상부 반사방지막 조성물을 3000rpm으로 코팅하였다. 코팅 후 본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물이 물 속에서 감광제의 보호막이 될 수 있는지를 확인하기 위하여, 상기 웨이퍼를 3분 동안 물에 침지시켰다. 이후 ArF 노광장비를 이용하여 노광 후 다시 130℃에서 90초간 베이킹한 후에 현상하여 얻은 패턴 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의한 상부반사방지막을 사용한 경우 패턴이 수직으로 잘 형성됨을 확인할 수 있었다.

실시예 4) 상부 반사방지막 조성물의 제조 및 패턴 형성 실험

상부 반사방지막 중합체로서 상기 실시예 2에서 제조된 폴리(t-부틸아크릴레이트-2-(트리플루오르메틸)아크릴산-트리플루오르아크릴산-2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸 메트아크릴레이트)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방식으로 상부반사방지막 조성물의 제조 및 패턴 형성 실험을 하였다.

패턴 형성 실험에서 얻은 사진을 도 4에 나타내었다. 도 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의한 상부반사방지막을 사용한 경우 패턴이 수직으로 잘 형성됨을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물에 의하여 제조된 상부 반사방지막의 경우, 1)투과도가 96% 이상이어서 광원에 대해 투명하고, 2) 굴절율이 1.4~2.0의 범위에 해당되며, 3) 감광제를 용해시키지 않고, 4) 노광시 물에 용해되지 않으며, 5) 현상시 현상액에 잘 용해되고, 6)패턴 형성시 수직의 패턴을 얻을 수 있는 등 이물질 리소그래피용 상부 반사방지막으로서의 조건을 모두 만족시킨다.

특히, 본 발명에 의한 상부 반사방지막 조성물의 경우에는 상부 반사방지막 코팅시 상부 반사방지막 조성물에 의해 감광제 상부의 광산발생제 일부가 용해됨으로써 상부가 두꺼운 형태의 단면이 되는 것을 방지할 수 있다.

따라서, 본 발명에 의한 상부 반사방지막의 경우 이물질 리소그래피에서 적용될 수 있고, 또한 상부에서 반사도 등을 줄여 CD 변동을 최소화할 수 있다.

그러므로, 이를 사용하여 포토레지스트 패턴을 형성할 경우, 미세 패턴 형성이 가능하게 되어, 50nm급 이하의 반도체 소자를 효율적으로 개발할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따라 제조된 상부 반사방지막 중합체의 NMR 그래프이다.

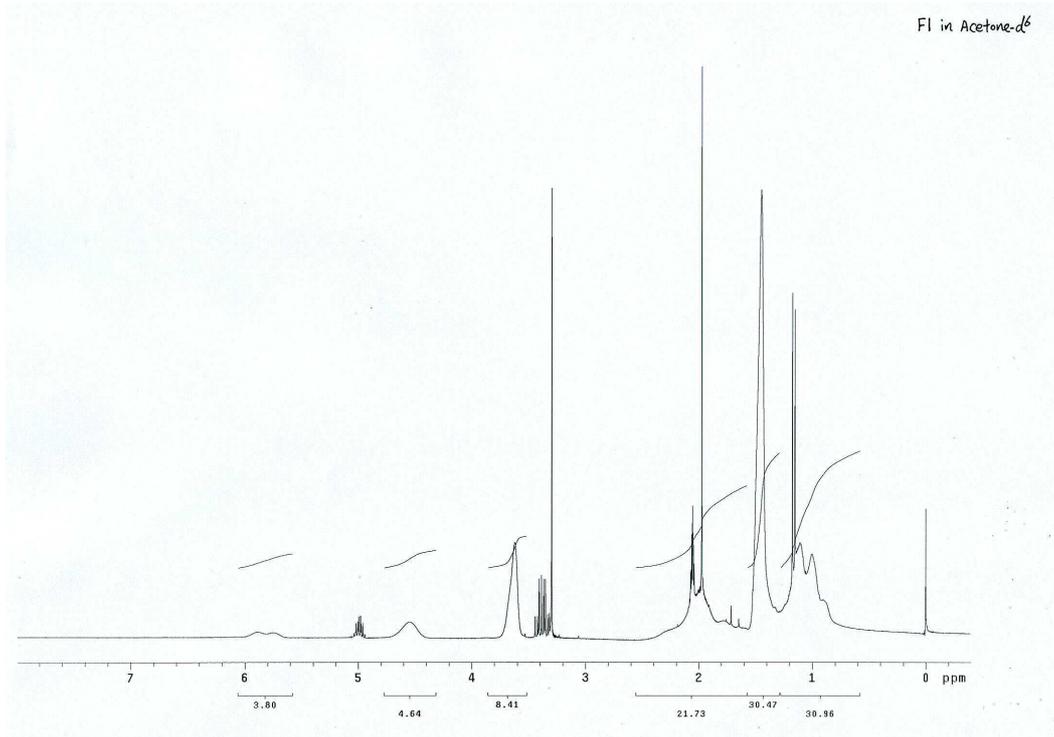
도 2는 본 발명의 제 2 실시예에 따라 제조된 상부 반사방지막 중합체의 NMR 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제 3 실시예에 의한 상부 반사방지막 조성물을 사용하여 반도체 패턴을 형성한 경우 그 80nm L/S 패턴을 보여주는 사진이다.

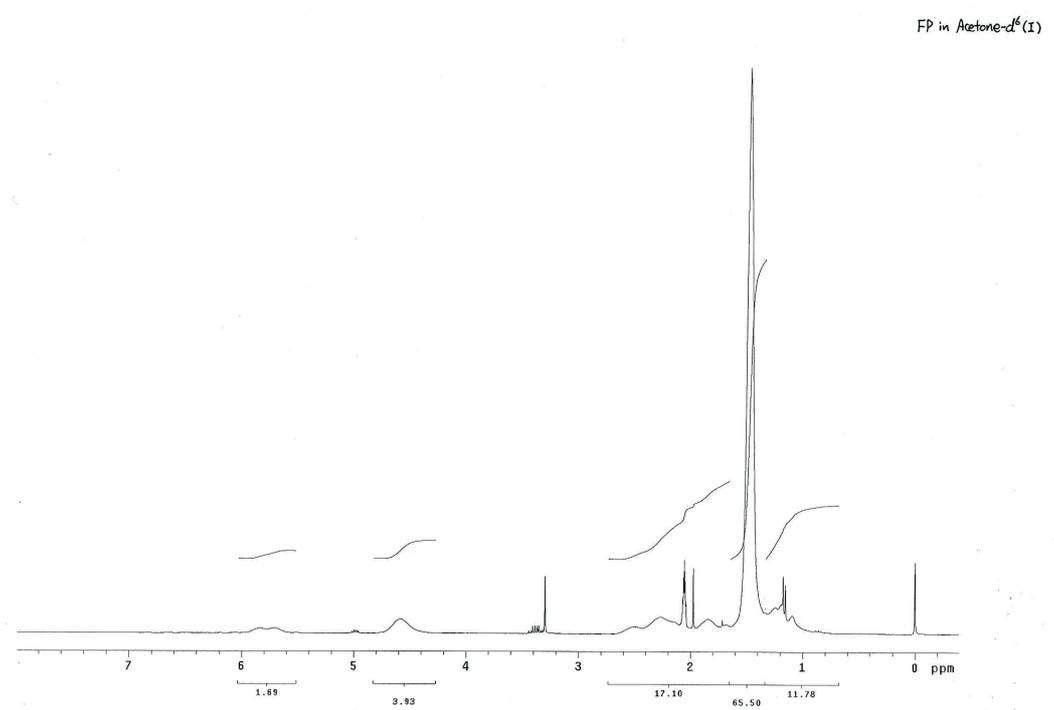
도 4는 본 발명의 제 4 실시예에 의한 상부 반사방지막 조성물을 사용하여 반도체 패턴을 형성한 경우 그 80nm L/S 패턴을 보여주는 사진이다.

도면

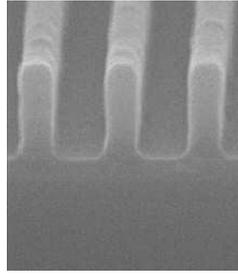
도면1



도면2



도면3



도면4

