

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. G03F 7/11 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월12일 10-0570212 2006년04월05일
--------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0098077 2003년12월27일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0067242 2005년07월01일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

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

(72) 발명자             정재창  
                              서울특별시강동구상일동삼익주공아파트주공7단지724-303

                              황영선  
                              경상북도포항시남구대도동103-22

(74) 대리인             특허법인아주

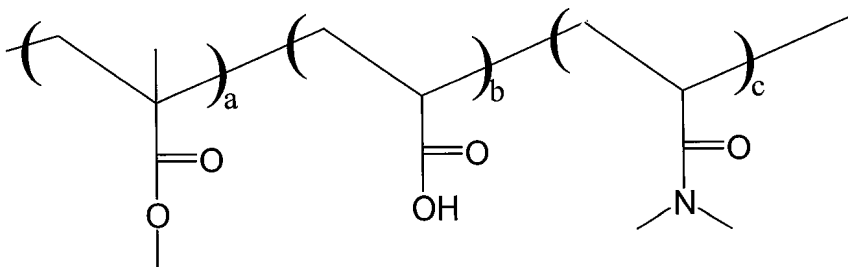
심사관 : 이재형

(54) 포토레지스트 오버코팅용 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물

요약

본 발명은 포토레지스트 오버코팅용 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 관한 것으로, 포토레지스트의 상부에 오버코팅됨으로써, 포토레지스트막 상부에서의 난반사 및 비노광 부위로의 산화산 등에 의한 LER(Line Edge Roughness) 현상을 최소화할 수 있는 포토레지스트 오버 코팅용 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 오버 코팅용 조성물에 관한 것이다. 이러한 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 가진다.

[화학식 1]



상기 식에서, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로써, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.

대표도

도 3

색인어

포토레지스트, LER, 오버코팅, 광산 발생제, 산화산

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일례에 따른 포토레지스트 오버 코팅용 중합체의 NMR 그래프를 나타내는 도면이며,

도 2은 종래 기술에 따라 형성된 포토레지스트 패턴에서 LER이 나타남을 나타내는 도면이고,

도 3는 포토레지스트 오버코팅용 중합체를 도입한 본 발명의 일시예에 따라 형성된 포토레지스트 패턴에서 LER이 최소화됨을 나타내는 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포토레지스트 오버코팅용 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 관한 것으로, 포토레지스트의 상부에 오버코팅됨으로써, 포토레지스트막 상부에서의 난반사 및 비노광 부위로의 산화산 등에 의한 LER(Line Edge Roughness) 현상을 최소화할 수 있는 포토레지스트 오버 코팅용 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 오버 코팅용 조성물에 관한 것이다.

최근 들어 반도체 소자가 고집적화·미세화됨에 따라, 고감도의 초미세 패턴을 형성하기 위하여, 화학 증폭성의 포토레지스트가 각광을 받고 있으며, 이러한 포토레지스트를 형성하기 위한 조성물으로써, 산에 민감하게 반응하는 구조의 중합체와 광산 발생제를 배합하여 사용하고 있다.

이러한 화학 증폭성 포토레지스트의 작용 기전을 살펴보면, 예를 들어, 포지티브 포토레지스트의 경우, 광원으로부터 빛을 받으면 포토레지스트 중의 광산 발생제가 노광 부위에서 산을 발생시키고, 이러한 산과 중합체가 노광 후 베이킹 공정에서 반응함으로써 상기 노광 부위의 중합체가 분해되어, 추후의 현상 공정에서 노광 부위의 포토레지스트가 현상액에 의해 용해 제거되며, 이에 비해, 비노광 부위에서는 산이 발생하지 않으므로, 중합체가 분해되지 않아서 포토레지스트가 잔류하므로, 결국, 원하는 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있는 것이다.

그러나, 이러한 포토레지스트 패턴 형성 공정에서는, 노광 공정 또는 노광 후 지연 과정 중에서, 노광 부위에 발생된 산이 비노광 부위로 확산됨으로써, 포토레지스트 패턴의 가장자리가 거칠게 되는 LER 현상이 발생하는 문제점이 있었다. 특히, 이러한 LER 현상은 포토레지스트 상부의 반사광 및 회절광 등에 의해 더욱 심화될 수 있는 바, 이에 따라, 종래부터 LER 현상을 최소화하기 위한 노력이 계속되어 왔다.

이에 따라, 종래에는 비노광 부위로의 산 확산 현상을 방지하기 위해, 노광 공정에서 발생된 산과 결합 가능한 약염기성 아민 또는 아미드 화합물을 화학 증폭형 포토레지스트 조성물에 첨가하는 방법을 사용하여 왔다.

그러나, 상기 아민 또는 아미드 화합물은 250nm 이하의 극단과장 영역, 예를 들어 KrF(248nm) 또는 ArF(193nm) 등의 과장 영역에서 큰 광 흡수도를 가지므로, 포토레지스트 조성물의 감도(sensitivity)를 저하시키는 문제가 있었다. 아울러 이들 염기의 확산 또한 불균일하기 때문에, 오히려, LER 현상이 더욱 심하게 일어나는 효과를 초래하였다.

더구나, 최근 들어 다수 적용되고 있는, 193nm ArF 광원을 사용한 초미세 패턴 형성 공정에서는 248nm KrF 광원을 사용한 경우에 비해서도 LER 현상이 더욱 심하게 일어나며, 특히, 193nm 광원을 사용하여 80nm 이하의 디바이스를 제조하는 경우, 종래 기술에서 나타나는 10nm 정도의 LER은 리소그래피의 마진을 현저히 저하시켜 실제 디바이스의 제조를 불가능하게 하는 정도의 큰 문제점을 발생시키므로, 포토레지스트의 감도를 저하시키지 않으면서도 LER 현상을 최소화할 수 있는 물질의 도입이 계속적으로 요구되고 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

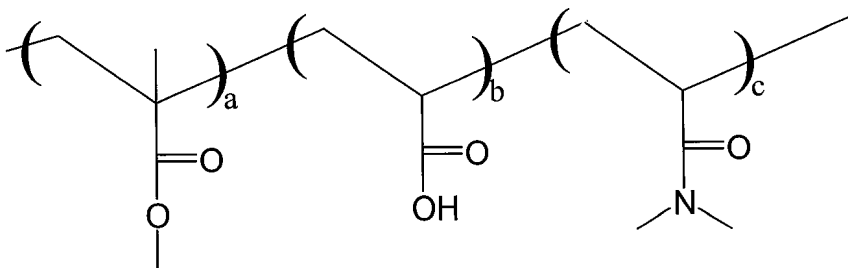
이에 본 발명은 포토레지스트막의 상부에 오버코팅되어, 포토레지스트의 감도를 저하시키지 않으면서도, LER 현상을 최소화할 수 있는 포토레지스트 오버코팅용 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 이용한 반도체 소자의 패턴 형성 방법 및 상기 조성물을 반도체 소자의 제조에 사용하는 용도를 제공하는데 있다.

**발명의 구성 및 작용**

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

[화학식 1]



상기 식에서, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로써, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.

상기 본 발명의 중합체는 수용성 수지로써 포토레지스트 상부에 오버코팅하는 공정에서 포토레지스트와 섞이지 않으므로, 포토레지스트 상부에 용이하게 오버코팅될 수 있으며, 또한, 염기성을 띠는 아미드 단량체 등으로 인하여, 비노광 부위로의 산화산을 방지할 수 있는 바, 이러한 중합체를 함유하는 조성물을 포토레지스트 상부에 오버코팅함으로써, LER을 최소화할 수 있다. 또한, 상기 중합체는 그 자체로 광원에 대한 광흡수성을 띄지 않으므로, 포토레지스트의 감도를 저하시키지 않는다.

상기한 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 중합체는 1,000 - 1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지게 되며, 바람직하게는, 2,000 - 10,000의 분자량을 갖는다. 이는 상기 중합체의 물에 대한 용해도 등의 물성을 고려한 것으로, 분자량이 지나치게 높아질 경우, 물에 대한 용해도가 저하되어 하부의 포토레지스트막과 섞여 버리는 등의 문제점이 발생하고, 분자량이 지나치게 낮아지는 경우에도 포토레지스트막 상부에 제대로 오버코팅될 수 없다.

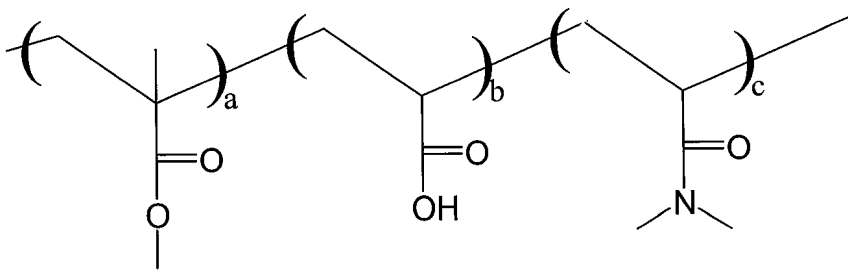
상기 화학식 1의 구조를 가지는 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드-아크릴산-메틸메트아크릴레이트) 공중합체는 N,N-디메틸아크릴아미드 단량체와 아크릴산 단량체 및 메틸메트아크릴레이트 단량체를 유기 용매에 용해시킨 후, 중합 개시제를 첨가한 다음, 진공 상태의 60-70℃의 온도에서 6-12시간 동안 중합 반응을 진행시켜, 상기 각 단량체들을 자유 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

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

또한, 상기 중합개시제로는 2,2-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, 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 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 중합체를 유효량으로 포함하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 식에서, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로써, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.

이러한 포토레지스트 오버코팅용 조성물은 상기 화학식 1의 구조를 가지는 본 발명의 중합체를 물에 용해시킴으로써 제조되며, 수용성의 성질을 가지고 있어서, 하부의 포토레지스트막과 섞이지 않고 그 상부에 용이하게 오버코팅될 수 있다. 또한, 이러한 조성물을 포토레지스트막 상부에 오버코팅하면, 그 유효 성분인 상기 중합체로 인하여 비노광부위로의 산화산이 방지될 수 있고, 이에 따라, LER 현상이 최소화될 수 있다. 부가하여, 상기 조성물의 유효 물질인 상기 화학식 1의 중합체가 193nm 광원 등에 대한 흡광도를 거의 나타내지 않으므로, 이러한 조성물이 포토레지스트막의 상부에 형성되더라도, 포토레지스트막의 감도가 저하되지 않는다.

상기 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 있어서는, 상기 화학식 1의 중합체의 양을 기준으로, 1000-10000중량부의 물을 사용함이 바람직하다. 이는 포토레지스트 오버코팅막의 굴절율을 고려한 것으로, 포토레지스트 상부의 오버코팅막에 대한 굴절율이 소정 범위를 벗어나면 포토레지스트막 상부의 반사도가 증가하여, 노광시의 난반사에 의한 패턴 손상 등이 발생할 수 있다. 그런데, 상기 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 포함되는 물의 함량이 상기의 범위를 벗어나면, 오버코팅막의 굴절율이 지나치게 작아지거나, 커지게 되어, 포토레지스트 상부의 반사도가 증가하므로, 난반사를 증가시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 조성물은 부가적으로, 화학식 1의 중합체의 양을 기준으로 1-20중량부의 L-프롤린(L-proline)을 포함할 수 있다. 이는 포토레지스트 오버코팅용 조성물에 포함되어, 비노광 부위로의 산화산을 더욱 억제하는 역할을 하며, 이에 따라, LER 현상이 더욱 억제될 수 있다.

본 발명은 또한, (a) 소정의 하부 구조가 형성된 반도체 기판 상에 포토 레지스트막을 도포하는 단계; (b) 상기 포토레지스트막의 상부에 본 발명에 의한 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 도포하고, 베이킹하여 오버코팅막을 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 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 이용하여, 포토레지스트의 상부에 오버코팅막을 형성하는 구성에 그 특징이 있는 것으로, 상기 오버코팅막에 의해 비노광부위로의 산화산이 효과적으로 방지되어, LER 현상이 최소화될 수 있으므로, 양호한 포토레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 베이킹 공정은 70-200℃의 온도에서 수행됨이 바람직하다.

이러한 본 발명의 반사 방지막 조성물 및 패턴 형성 방법은 주로 KrF(248nm) 또는 ArF 광원(193nm)을 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 적용되나, 더욱 단파장의 광원, 즉, VUV(157nm), EUV(13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔 등을 사용하여 수행되는 초미세패턴 형성 공정에 있어서도 마찬가지로 적용될 수 있다. 그리고, 이러한 광원을 사용하는 상기 노광 공정은 0.1 내지 50mJ/cm<sup>2</sup>의 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 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 반도체 소자의 제조에 사용하는 용도를 제공한다. 즉, 상기 본 발명의 포토레지스트 오버코팅용 조성물은 초미세 패턴 형성 공정 이외에도, 여러 가지 반도체 소자의 제조 공정에 이용되어 LER 형상을 최소화하는 등의 효과를 거둘 수 있다. .

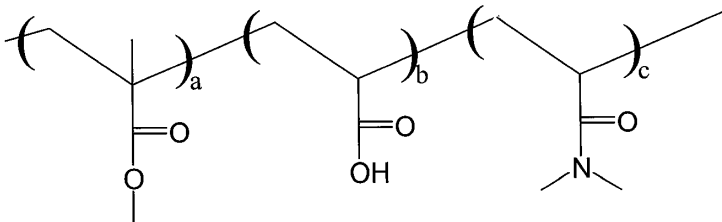
다만, 각 공정의 종류에 따라, 당업자에게 자명한 통상의 방법으로 상기 포토레지스트 오버코팅용 적용할 수 있다 할 것이므로, 상기 본 발명의 조성물을 반도체 소자의 각 제조 공정에 적용하는 방법에 대한 구체적인 개시는 생략하기로 한다.

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

실시예 1) 포토레지스트 오버코팅용 중합체의 제조

N,N-디메틸아크릴아미드 70g, 아크릴산 25g, 메틸메트아크릴레이트 5g 및 AIBN 2.5g을 테트라하이드로퓨란 용매 500g에 넣고, 60℃의 온도에서 8 시간 동안 중합 반응시켰다. 중합 반응이 완료된 후, 에테르에서 침전을 잡아 필터링하고 진공 건조하여, 흰색 고체의 형태로 생성되는 하기 화학식 1의 폴리(N,N-디메틸아크릴아미드-아크릴산- 메틸메트아크릴레이트) 중합체를 85g의 양으로 수득하였다. 상기 중합체에 대한 NMR 그래프를 도 1에 첨부하였다.

[화학식 1]



상기 식에서, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로써, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.

실시예 2) 포토레지스트 오버코팅용 조성물의 제조

상기 실시예 1에서 제조된 중합체 2.5g, 아미노산의 일종인 L-프롤린 0.14g을 200g의 증류수에 녹여 본 발명에 의한 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 제조하였다.

비교예 1) 종래 기술에 의한 포토레지스트 패턴 형성

동진세미켐의 DARC-25 (350Å 코팅용) ArF 유기 반사 방지막을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 도포한 후, 240℃의 온도에서 90초간 베이킹하여 가교 결합을 형성시킴으로써, 유기 반사 방지막을 형성하였다. 상기 유기 반사 방지막의 두께는 약 350Å 였다. 상기 유기 반사 방지막 위에 동진세미켐의 H150(상용 제품) 감광제를 코팅한 후, 120℃에서 90초간 베이킹 하였다. 베이킹 후, ASML 사의 ArF 노광 장비를 이용하여 노광한 후, 120℃에서 90초간 다시 베이킹하였다. 상기 결과물을 TMAH 2.38중량% 현상액을 이용하여 현상하여 최종적으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

이러한 포토레지스트 패턴의 SEM 사진은 도 2에 나타난 바와 같다. 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 종래 기술에 의해 형성된 포토레지스트 패턴에서는 약 12nm 정도의 심한 LER 현상이 발생하였다.

실시에 3) 본 발명에 의한 포토레지스트 패턴 형성

동진세미켄의 DARC-25 (350Å 코팅용) ArF 유기 반사 방지막을 실리콘 웨이퍼 위에 스펀 도포한 후, 240°C의 온도에서 90초간 베이킹하여 가교 결합을 형성시킴으로써, 유기 반사 방지막을 형성하였다. 상기 유기 반사 방지막의 두께는 약 350Å 였다. 상기 유기 반사 방지막 위에 동진세미켄의 H150(상용 제품) 감광제를 코팅한 후, 120°C에서 90초간 베이킹하였다. 이러한 방법으로 포토레지스트막을 형성한 후, 상기 실시예 3에서 제조된 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 코팅한 후, 80°C의 온도에서 약 60초간 베이킹하여 오버코팅막을 형성하였다. 그리고 나서, 상기 결과물에 대해 ASML 사의 ArF 노광 장비를 이용하여 노광 공정을 진행하고, 120°C에서 90초간 다시 베이킹하였다. 상기 결과물을 TMAH 2.38중량% 현상액을 이용하여 현상하여 최종적으로 포토레지스트 패턴을 형성하였다.

이러한 포토레지스트 패턴의 SEM 사진은 도 3에 나타난 바와 같다. 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 포토레지스트막의 상부에 오버코팅막을 형성한 경우에는, 5nm 이하의 지극히 미소한 LER 현상만이 관측되었다.

**발명의 효과**

상기한 바와 같이, 본 발명에 따르면 비노광 부위로의 산화산을 효과적으로 감소시킬 수 있는 동시에, 포토레지스트막의 감도 또한 저하시키지 않으므로, LER 현상이 최소화된 수직의 양호한 포토레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

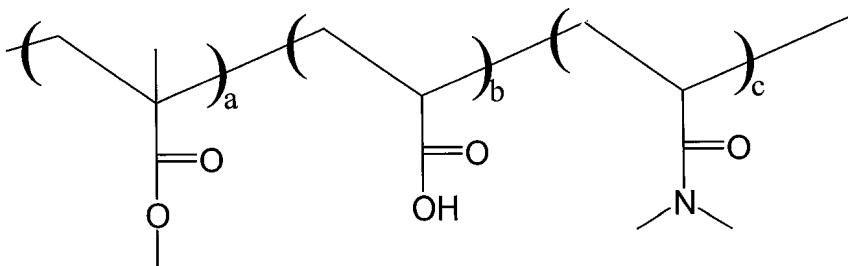
따라서, 본 발명은 특히, 고집적화된 반도체 소자에 있어서, 균일한 초미세 패턴 형성을 가능케 하여, 반도체 소자의 품질 향상에 기여할 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

하기 화학식 1로 표시되며 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 포토레지스트 오버코팅용 중합체.

[화학식 1]



상기 식에서, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로써, 각각 0.05 내지 0.9를 나타낸다.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 중합체는 2,000 - 10,000의 중량 평균 분자량을 가지는 포토레지스트 오버코팅용 중합체.

**청구항 3.**

N,N-디메틸아크릴아미드 단량체, 아크릴산 단량체 및 메틸메트아크릴레이트 단량체를 유기 용매에 용해시킨 후, 중합 개시제를 첨가한 다음, 진공 상태의 60-70°C의 온도에서 6-12시간 동안 중합 반응을 진행시켜, 상기 각 단량체들을 자유 라디칼 중합시키는 단계를 포함하는, 제 1 항에 의한 포토레지스트 오버코팅용 중합체의 제조 방법.

**청구항 4.**

제 3 항에 있어서, 상기 유기 용매로는 테트라하이드로퓨란, 사이클로헥산, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, PGMEA, 에틸아세테이트, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 용매를 사용하는 포토레지스트 오버코팅용 중합체의 제조 방법.

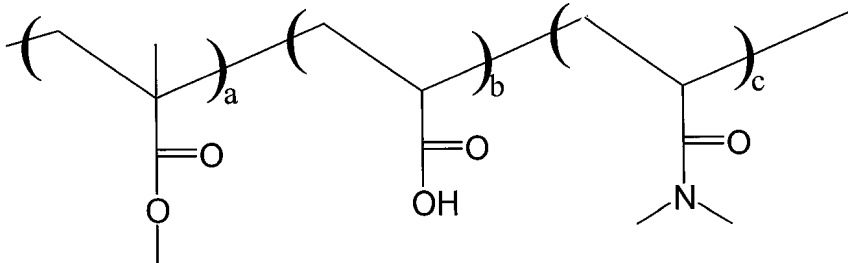
**청구항 5.**

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 중합 개시제로는 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 사용하는 포토레지스트 오버코팅용 중합체의 제조 방법.

**청구항 6.**

하기 화학식 1로 표시되며 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체를 유효량으로 포함하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

[화학식 1]



상기 식에서, a, b, c는 각 단량체의 몰분율로써, 각각 0.05내지 0.9를 나타낸다.

**청구항 7.**

제 6 항에 있어서, 상기 중합체의 양을 기준으로, 1000-10000중량부의 물에 상기 중합체를 용해시켜 제조되는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

**청구항 8.**

제 6 항에 있어서, 상기 중합체의 양을 기준으로 1-20중량부의 L-프롤린(L-proline)을 부가적으로 포함하는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

**청구항 9.**

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 반도체 소자의 제조 공정에 사용되는 포토레지스트 오버코팅용 조성물.

### 청구항 10.

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

(b) 상기 포토레지스트막의 상부에 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 의한 포토레지스트 오버코팅용 조성물을 도포하고, 베이킹하여 오버코팅막을 형성하는 단계; 및

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

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 베이킹 공정은 70-200℃의 온도에서 수행되는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

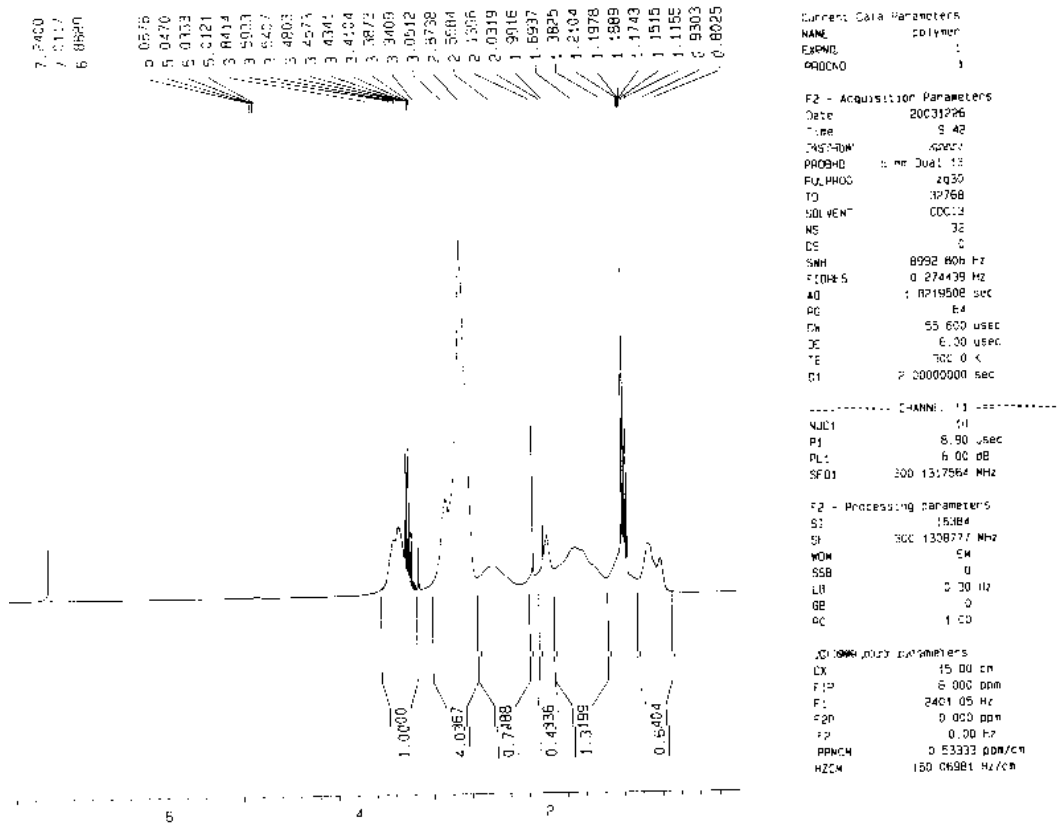
### 청구항 12.

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 현상 공정은 0.01 내지 5 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액을 현상액으로 이용하여 진행되는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

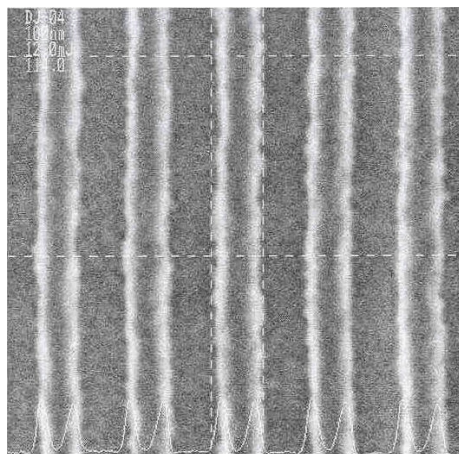
도면



도면1



도면2



도면3

