

명세서

발명의 명칭: 증발감량이 적은 스핀 온 카본 하드마스크 조성물 및 이를 이용한 패터닝 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 반도체 리소그래피 공정에 유용한 증발감량이 적은 하드마스크 조성물에 관한 것으로, 우수한 내열성 특성으로 공정 중에 디펙트(defect: 결함)로 작용할 수 있는 증발감량(evaporation loss)을 최소화시킬 수 있는 하드마스크 조성물 및 이러한 조성물을 이용한 패터닝 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 근래 반도체 디바이스의 소형화 및 집적화에 수반하여 미세패턴의 구현이 요구되고 있으며, 이러한 미세패턴을 형성하는 방법으로는 노광장비의 개발 또는 추가적인 공정의 도입을 통한 포토레지스트 패턴의 미세화가 효율적이다.
- [3] 반도체 장치의 집적 밀도를 증가시키고, 보다 미세한 나노미터 범위의 치수를 갖는 구조 형성을 가능하게 하기 위한 방법으로, 고해상도를 갖는 포토레지스트 및 포토리소그래피 공정 기술이 개발되고 있는 중이다.
- [4] 반도체를 제조하는 공정에 있어서, 과거에는 365nm 파장의 i-line 광원을 이용하여 반도체 기판에 패턴을 형성하였으나 더 미세한 패턴을 형성하기 위해 더 작은 파장대의 광원을 필요로 하게 되었다.
- [5] 실제로 KrF(248nm)를 시작으로 ArF(193nm), EUV(extreme ultra violet-극자외선, 13.5nm) 광원을 이용한 리소그래피(lithography)기술이 개발되어, 현재 상용화되었거나 상용화 중에 있으며 이를 이용하여 더 미세한 파장을 구현할 수 있게 되었다.
- [6] 패턴의 크기가 작아짐에 따라 포토레지스트 패턴의 쓰러짐 현상을 방지하기 위하여 포토레지스트의 두께가 점점 얇아지게 되었다. 얇아진 포토레지스트 패턴을 이용하여 피식각층을 식각할 수 없게 되어 포토레지스트층과 피식각층 사이에 식각 내성이 우수한 막질을 도입하게 되었고, 이 막질을 하드마스크라 칭하였다. 하드마스크 공정은 포토레지스트 패턴을 이용하여 하드마스크를 식각하여 패터닝한 후 하드마스크의 패턴을 이용하여 피식각층을 식각하는 공정을 말한다. 상기 하드마스크 막은 화학기상증착(Chemical vapor deposition: CVD) 방법 또는 스핀 온 코팅(Spin On Coating) 방법으로 제조된다.
- [7] CVD법에 의해 제조된 하드마스크 막은 증착기의 사용으로 인한 초기 비용의 증가와 공정 시간의 증가, 파티클 문제 등의 단점으로 인하여, 하드마스크 공정을 증착이 아닌 스핀 도포가 가능한 재료를 이용하여 비용과 공정시간을 단축하려는 노력이 계속되어 왔다.
- [8] 스핀 온 코팅법에 의한 하드마스크 공정은 CVD법에 비해 초기투자비용이 적고, 코팅성이 균일하고, 코팅 두께를 쉽게 제어할 수 있고, 공정시간을 단축할

수 있는 등의 장점이 있다.

- [9] 한편, 최근 반도체 공정이 더욱 미세화됨에 따라 선폭은 좁아지는데, 높이는 그대로 유지되거나 또는 상대적으로 높아져서 패턴의 종횡비가 높아지게 되었다. 하드마스크층의 높이가 높아지면서 베이킹 공정시에 증발감량의 증가로 인하여 디펙트 문제가 발생하여 수율이 저하되는 문제가 발생되고 있다. 따라서 디펙트로 작용하는 증발감량을 최소화하여 수율을 개선할 수 있는 새로운 하드마스크막 재료의 개발이 요구되고 있다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] 특허문헌 1. 대한민국 등록특허공보 10-1777687(2017. 09. 12.)

[13] 특허문헌 2. 대한민국 등록특허공보 10-2240213(2021. 04. 14.)

발명의 상세한 설명

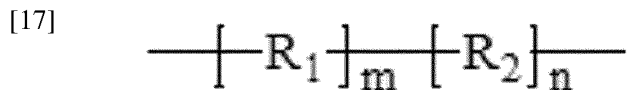
기술적 과제

- [14] 본 발명은, 반도체 제조 공정 중 스핀 온 카본 하드마스크를 이용한 패턴화 방법과 조성물에 관한 것으로서, 디펙트(defect: 결함)로 작용하는 증발감량(evaporation loss)을 최소화시킬 수 있는 스핀 온 카본 하드마스크 조성물과 이 조성물을 이용한 패턴화 방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 구조식을 가지며, 중량평균분자량이 1,500 내지 20,000인 것으로서 증발감량을 최소화시킬 수 있는 것을 특징으로 하는 스핀 온 카본 하드마스크 조성물인 것이다.

[16] [화학식 1]



[18] 상기 식에서, m과 n은 각각 $1 \leq m \leq 50$, $1 \leq n \leq 50$ 의 범위이고,

[19] R1은,

CC(=O)c1ccc2c3ccccc3cc2c1COc1ccc(Oc2ccc(COC)cc2)cc1

[26] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 유기 용매는 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 시클로헥산온, 시클로펜탄온, γ -부티로락톤, 에틸락테이트(EL), 메틸에틸케톤, n-부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈(NMP),

메틸 3-메톡시프로피오네이트(MMP), 에틸 3-메톡시프로피오네이트(EEP) 중에서 선택된 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것일 수 있다.

- [27] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌류, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르류, 폴리옥시에틸렌소비탄류 등의 비이온성 계면활성제로부터 선택된 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 조성물을 스핀 도포를 통해 피식각층 상부에 도포한 후에 베이킹 공정을 진행하여 하드마스크막 층을 형성시키는 패터닝 방법을 제공한다.
- [29] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 베이킹 공정은 150°C 내지 400°C의 온도에서 1분 내지 5분 동안 진행하여 패터닝을 형성하는 하드마스크 패터닝 방법인 것이다.

발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 증발감량(evaporation loss)을 최소화시킬 수 있는 하드마스크 조성물은, 우수한 내열성 특성을 가짐으로써 증발감량을 최소화시켜 디펙트(defect)를 줄일 수 있고, 에치(etch) 선택성이 높으며, 다중 에치에 대한 내성이 충분하여 반도체 미세 패터닝 형성 시 우수한 성능을 제공할 수 있다.

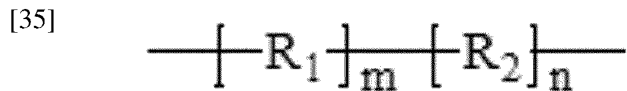
도면의 간단한 설명

- [31] 도 1은 실시예 1에서 제조된 중합체의 TGA 스펙트럼이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [33] 본 발명은, 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가지며, 중량평균분자량이 1,500 내지 20,000인 것이고, 바람직하게는 1,500 내지 15,000인 것이며, 더욱 바람직하게는 1,500 내지 10,000인 것을 포함하는 스핀 온 카본 하드마스크 조성물에 관한 것이다.

- [34] [화학식 1]



- [36] 상기 식에서, m과 n은 각각 $1 \leq m \leq 50$, $1 \leq n \leq 50$ 의 범위이고,

- [37] R1은,

The image shows three chemical structures of fluorene derivatives, separated by commas. The first structure is 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, featuring a fluorene core with two 4-hydroxyphenyl groups attached at the 9-position. The second structure is 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, identical to the first. The third structure is 9,9-bis(4-methoxyphenyl)fluorene, featuring a fluorene core with two 4-methoxyphenyl groups attached at the 9-position.

Chemical structures of three polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are shown:

- (a) Anthracene-9,10-diol: A tricyclic aromatic system with two hydroxyl groups at the 9 and 10 positions.
- (b) Fluorene-9,9-diol: A tricyclic aromatic system with two hydroxyl groups at the 9 position.
- (c) Anthracene-9-carboxylic acid: A tricyclic aromatic system with a carboxylic acid group at the 9 position.

CC(=O)c1ccc2c3ccccc3cc2c1

[41]



COCc1ccc(Oc2ccc(COC)cc2)cc1

[46] 상기 화학식 1로 표시되는 중합체는 중량평균 분자량이 1,500 내지 20,000인 것을 특징으로 하는 것이고, 바람직하게는 1,500 내지 15,000인 것이며, 더욱

바람직하게는 1,500 내지 10,000인 것이다.

- [47] 상기 화학식 1로 표시되는 중합체의 중량평균 분자량이 1,500 미만인 경우 충분한 양의 폴리머 구조가 생성되지 않아서 에치 내성이 떨어지고, 중량평균 분자량이 20,000을 초과하는 경우 코팅된 면의 물성이 불균일할 수 있다.
- [48]
- [49] 상기 하드마스크 조성물은 조성물 전체 중량을 기준으로 상기 화학식 1로 표시되는 중합체 1 내지 50 중량%; 유기 용매 50 내지 98.99 중량%; 계면활성제 0.01 내지 0.1 중량%를 포함할 수 있다.
- [50] 여기서, 상기 중합체 성분이 1 중량% 미만이거나 50 중량%를 초과할 경우 목적하는 코팅두께 미만이거나 초과하게 되어 정확한 코팅 두께를 맞추기 어렵고, 코팅 두께를 초과할 경우는 코팅성이 나빠질 수 있다.
- [51]
- [52] 상기 유기 용매는 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 시클로헥산온, 시클로펜탄온, γ -부티로락톤, 에틸라테이트(EL), 메틸에틸케톤, n-부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈(NMP), 메틸 3-메톡시프로피오네이트(MMP), 에틸 3-메톡시프로피오네이트(EEP) 중에서 선택된 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것일 수 있다.
- [53] 상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌류, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르류, 폴리옥시에틸렌소비탄류 등의 비이온성 계면활성제로부터 선택된 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [54] 상기 계면활성제는 표면 장력을 낮추어 퍼짐성이나 침투성을 증대시켜 코팅성이나 갭필(Gapfill) 성능에 도움이 될 수 있다.
- [55]
- [56] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 조성물을 스핀 도포를 통해 피식각층 상부에 도포한 후 베이킹 공정을 진행하여 하드마스크 층을 형성시키는 패턴화 방법을 제공한다.
- [57] 상기 조성물의 스핀 도포 두께는 135 내지 2,200 nm로 도포될 수 있는데, 두께가 135 nm 미만일 경우 충분하게 도포되지 않아 에치 내성이 떨어지게 되고, 두께가 2,200 nm 초과일 경우에는 코팅면의 물성이 불균일하게 되어 코팅성이 불량하게 되므로 채택할 수 없는 것이다.
- [58] 상기 베이킹 공정은 150°C 내지 400°C의 온도에서 1분 내지 5분간 진행할 수 있다. 상기 베이킹 단계에서, 상기 조성물은 자기 가교(self-crosslinking) 반응을 일으킬 수 있다.

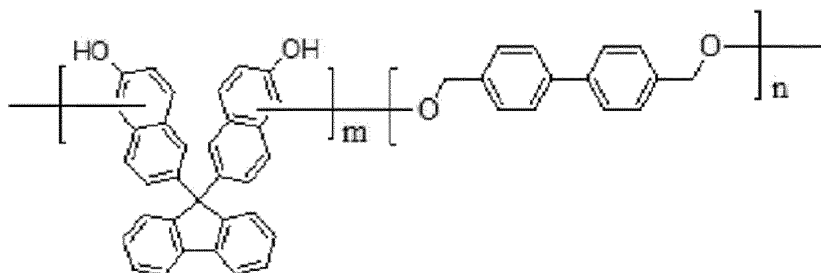
발명의 실시를 위한 형태

[59] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 설명한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예인 것일 뿐이며, 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[60]

[61] 실시예 1

[62]

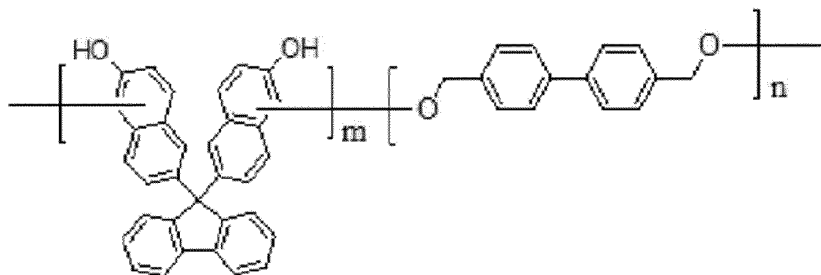


[63] 9,9-비스(6-히드록시-2 나프틸)플로린 40g, 4,4'-비스메톡시메틸비페닐 16g, 그리고 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA) 150g을 넣고 질소분위기를 조성하였다. 여기에 디에틸설페이트 0.20g을 넣고 용액을 140°C로 가열한 후 10시간 동안 환류(reflux)시켰다. 반응 종료 후 상기 용액을 헥산/에탄올/물(1:1:1) 용액으로 정제하고, 에탄올/물(10:1) 용액을 이용하여 재결정화 시킨 후 진공 건조하여, GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw) 5,000의 고분자 화합물을 얻었다.

[64]

[65] 실시예 2

[66]

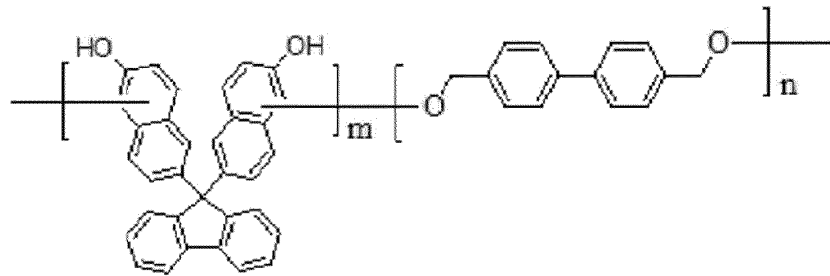


[67] 용액을 140°C로 가열한 후 5시간 동안 환류(reflux)시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정으로 합성하였다. 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 1,500이었다.

[68]

[69] 실시예 3

[70]

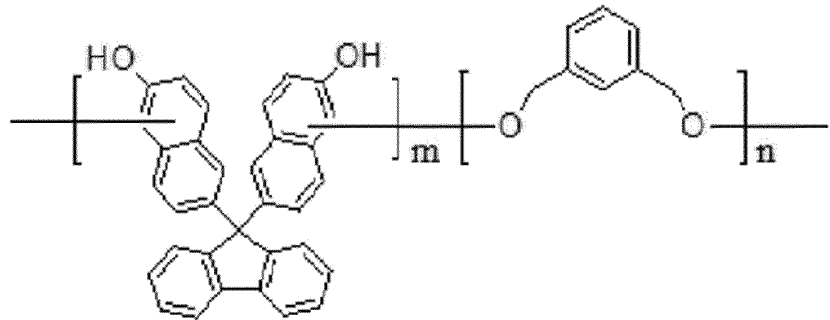


[71] 디에틸설페이트 0.40g을 넣고 용액을 140°C로 가열한 후 20시간 동안 환류(reflux)시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 과정으로 합성하였다. 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 10,000이었다.

[72]

[73] 실시예 4

[74]

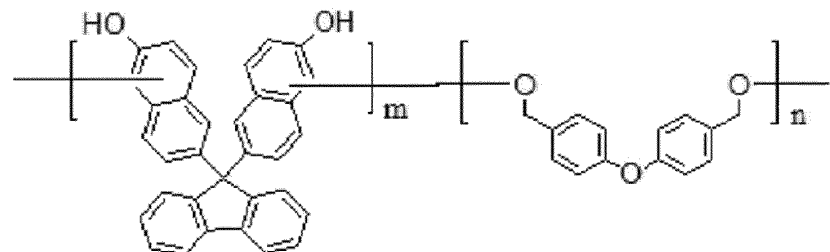


[75] 4, 4-비스메톡시메틸비페닐 대신에 1, 3-비스메톡시메틸벤젠 11g을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 합성하였다. 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 4,500이었다.

[76]

[77] 실시예 5

[78]

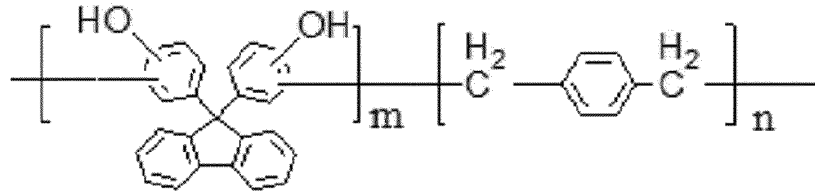


[79] 4, 4-비스메톡시메틸비페닐 대신에 4, 4-비스메톡시메틸비페닐에테르 13g을 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정으로 합성하였다. 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 5,200이었다.

[80]

[81] 비교예 1

[82]



[83] 9,9-비스(4-히드록시페닐)플로린 20g과 1,4-비스메톡시메틸벤젠 9.5g에 PGMEA 70g을 첨가하고, 디에틸설페이트 0.20g을 첨가한다. 실시예1과 같은 방식으로 합성한 다음 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 4,900이었다.

[84]

[85] 비교예 2

[86] 반응시간을 5시간으로 진행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정으로 합성하였다. 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 1,500이었다.

[87]

[88] 비교예 3

[89] 반응시간을 30시간으로 진행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 과정으로 합성하였다. 얻어진 고분자 화합물의 GPC 측정결과 표준폴리스타이렌 환산에 의한 중량평균분자량(Mw)은 21,000이었다.

[90]

[91] 실험예 1

[92] 실시예 1에서 얻은 고분자 화합물 3.0g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 37.55g, 시클로헥산온 9.4g, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 0.05g을 넣고, 20시간 동안 교반하여 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μ m 미세필터로 여과한 후 하드마스크막 형성용 조성물을 조제하였고, 스핀코터를 이용해 실리콘 웨이퍼 상에 도포하였다. 핫플레이트 상에서 240°C로 1분, 연속적으로 400°C로 1분간 가열하여 하드마스크막을 형성하였다.

[93]

[94] 실험예 2

[95] 실시예 2에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[96]

[97] 실험예 3

[98] 실시예 3에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[99]

[100] **실험예 4**

[101] 실시예 4에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[102]

[103] **실험예 5**

[104] 실시예 5에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[105]

[106] **실험예 6**

[107] 실시예 1에서 얻은 고분자 화합물 17.0g,
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 26.35g, 시클로헥산온 6.6g,
폴리옥시에틸렌알킬에테르 0.05g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과
동일한 방법으로 실시하였다.

[108]

[109] **실험예 7**

[110] 실시예 2에서 얻은 고분자 화합물 17g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 6과
동일한 방법으로 실시하였다.

[111]

[112] **실험예 8**

[113] 실시예 3에서 얻은 고분자 화합물 17.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예
6과 동일한 방법으로 실시하였다.

[114]

[115] **실험예 9**

[116] 실시예 4에서 얻은 고분자 화합물 17.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예
6과 동일한 방법으로 실시하였다.

[117]

[118] **실험예 10**

[119] 실시예 5에서 얻은 고분자 화합물 17.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예
6과 동일한 방법으로 실시하였다.

[120]

[121] **실험예 11**

[122] 실시예 1에서 얻은 고분자 화합물 3.0g,
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 37.575g, 시클로헥산온 9.4g,
폴리옥시에틸렌알킬에테르 0.025g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과
동일한 방법으로 실시하였다. 폴리옥시에틸렌알킬에테르 0.05g을

[123]

[124] **실험예 12**

- [125] 실시예 1에서 얻은 고분자 화합물 3.0g,
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 37.595g, 시클로헥산온 9.4g,
폴리옥시에틸렌알킬에테르 0.005g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과
동일한 방법으로 실시하였다.
- [126]
- [127] **비교실험예 1**
- [128] 비교예 1에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과
동일한 방법으로 실시하였다.
- [129]
- [130] **비교실험예 2**
- [131] 비교예 2에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과
동일한 방법으로 실시하였다.
- [132]
- [133] **비교실험예 3**
- [134] 비교예 3에서 얻은 고분자 화합물 3.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과
동일한 방법으로 실시하였다.
- [135]
- [136] **비교실험예 4**
- [137] 비교예 1에서 얻은 고분자 화합물 17.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예
6과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [138]
- [139] **비교실험예 5**
- [140] 비교예 2에서 얻은 고분자 화합물 17.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예
6과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [141]
- [142] **비교실험예 6**
- [143] 비교예 3에서 얻은 고분자 화합물 17.0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예
6과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [144]
- [145] **비교실험예 7**
- [146] 실시예 1에서 얻은 고분자 화합물 17.0g,
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 26.4g, 시클로헥산온 6.6g,
폴리옥시에틸렌알킬에테르 0g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한
방법으로 실시하였다.
- [147]
- [148] **비교실험예 8**
- [149] 실시예 1에서 얻은 고분자 화합물 3.0g,
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 37.1g, 시클로헥산온 9.4g,

폴리옥시에틸렌알킬에테르 0.5g을 사용하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[150]

[151] <중량 평균 분자량 측정>

[152] 상기 실시예에서 얻은 중량평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC; Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 측정하였다. 측정에는 WATERS사제 GPC 장치를 사용하고 측정조건은 아래와 같았다.

[153] 컬럼온도: 40°C, 이동상: 테트라하이드로퓨란(THF), 유량: 1mL/1min, GPC 칼럼: STYRAGEL KF-801, 802, 803(WATERS사제, 8X300mm)을 사용하였다.

[154]

[155] <코팅 두께 특성 시험>

[156] 실험예 1 내지 실험예 12 및 비교실험예 1 내지 비교실험예 8에서 형성된 하드마스크막의 두께를 각각 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 측정기기는 Ellipsometer(Horiba)를 이용하였다.

[157] [표1]

	Sample	코팅두께(nm)	코팅성
실험예 1	실시예 1	140	양호
실험예 2	실시예 2	135	양호
실험예 3	실시예 3	150	양호
실험예 4	실시예 4	142	양호
실험예 5	실시예 5	143	양호
실험예 6	실시예 1	2,120	양호
실험예 7	실시예 2	2,030	양호
실험예 8	실시예 3	2,190	양호
실험예 9	실시예 4	2,180	양호
실험예 10	실시예 5	2,200	양호
실험예 11	실시예 1	141	양호
실험예 12	실시예 1	142	양호
비교실험예 1	비교예 1	130	양호
비교실험예 2	비교예 2	100	양호
비교실험예 3	비교예 3	139	양호
비교실험예 4	비교예 1	2,010	양호
비교실험예 5	비교예 2	1,910	양호
비교실험예 6	비교예 3	2,350	불량
비교실험예 7	실시예 1	2,300	불량
비교실험예 8	실시예 1	138	양호

[158]

[159] 하드마스크막의 코팅두께가 135 내지 2,200인 경우 코팅성이 양호한 것으로

평가할 수 있다.

- [160] 하드마스크막의 코팅두께를 평가하면, 실험예 1 내지 실험예 12의 경우 하드마스크막의 코팅두께가 135 내지 2,200 nm인 것으로 측정된 것이므로 에치 내성이 현저하게 우수할 뿐 아니라 코팅성 또한 현저하게 우수한 것으로 평가되었다.
- [161] 이에 비하여, 비교실험예 1 및 비교실험예 2의 경우 코팅두께가 130 및 100 nm인 것으로 측정되어 에치 내성이 크게 떨어지는 것으로 평가되었고, 비교실험예 6 및 비교실험예 7의 경우 코팅두께가 2,350 및 2,300 nm인 것으로 측정되어 코팅면의 물성이 불균일하게 되어 코팅성이 불량한 것으로 평가되었다.
- [162] 여기서 비교실험예 8의 경우 실시예 1의 화합물을 사용한 것으로서, 조성물 전체 중량을 기준으로 폴리옥시에틸렌알킬에테르 1%를 포함하고 있는 것인데, 표 1에 기재되어 있는 코팅 두께 특성 시험 결과 138 nm인 것으로 측정되어 코팅성이 양호한 것으로 평가되었다.
- [163]
- [164] <광학 물성 시험>
- [165] 실험예 1 내지 실험예 12 및 비교실험예 1 내지 비교실험예 8에서 형성된 하드마스크막에 대한 굴절률(refractive index) n 과 흡광계수(extinction coefficient) k 를 각각 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 측정기기는 Ellipsometer(Horiba)를 이용하였다.
- [166]

[167] [표2]

	Sample	굴절율 (n@193nm)	흡광계수 (k@193nm)
실험예 1	실시예 1	1.35	0.48
실험예 2	실시예 2	1.36	0.49
실험예 3	실시예 3	1.36	0.47
실험예 4	실시예 4	1.38	0.46
실험예 5	실시예 5	1.40	0.50
실험예 6	실시예 1	1.36	0.48
실험예 7	실시예 2	1.37	0.49
실험예 8	실시예 3	1.37	0.47
실험예 9	실시예 4	1.39	0.46
실험예 10	실시예 5	1.41	0.50
실험예 11	실시예 1	1.35	0.48
실험예 12	실시예 1	1.35	0.48
비교실험예 1	비교예 1	1.44	0.68
비교실험예 2	비교예 2	1.44	0.69
비교실험예 3	비교예 3	1.45	0.67
비교실험예 4	비교예 1	1.45	0.68
비교실험예 5	비교예 2	1.45	0.69
비교실험예 6	비교예 3	-	-
비교실험예 7	실시예 1	-	-
비교실험예 8	실시예 1	1.35	0.48

[168]

[169] 하드마스크막의 굴절률(n@193nm) 및 흡광계수(k@193nm)는 코팅성이

불량하여 측정하지 못한 비교실험에 6 및 비교실험에 7을 제외하고는 표 2와 같이 측정되었다.

- [170] 하드마스크막의 굴절률($n@193\text{nm}$)은 1.41 이하인 경우 우수한 것으로 평가할 수 있으며, 흡광계수($k@193\text{nm}$)는 0.50이하인 경우 우수한 것으로 평가할 수 있다.
- [171] 먼저, 하드마스크막의 굴절률($n@193\text{nm}$)을 평가하면, 실험에 1 내지 실험에 12의 경우 하드마스크막의 굴절률($n@193\text{nm}$)은 1.35 내지 1.41인 것으로 측정된 것인데 비하여, 비교실험에 1 내지 비교실험에 5의 경우 굴절률($n@193\text{nm}$)이 1.44 내지 1.45인 것으로 측정된 것(코팅성이 불량하여 측정하지 못한 비교실험에 6 및 비교실험에 7은 제외되었다)이므로, 실험에 1 내지 실험에 12의 경우 굴절률($n@193\text{nm}$) 특성이 우수한 것이라는 점을 확인할 수 있었다.
- [172] 둘째, 하드마스크막의 흡광계수($k@193\text{nm}$)를 평가하면, 실험에 1 내지 실험에 12의 경우 하드마스크막의 흡광계수($k@193\text{nm}$)가 0.46 내지 0.50인 것으로 측정된 것인데 비하여, 비교실험에 1 내지 비교실험에 5의 경우 하드마스크막의 흡광계수($k@193\text{nm}$)가 0.67 내지 0.67인 것으로 측정된 것(코팅성이 불량하여 측정하지 못한 비교실험에 6 및 비교실험에 7은 제외되었다)이므로, 실험에 1 내지 실험에 12의 경우 하드마스크막의 흡광계수($k@193\text{nm}$) 특성이 현저하게 우수한 것이라는 점을 확인할 수 있었다.
- [173] 여기서 비교실험에 8의 경우 실시예 1의 화합물을 사용한 것으로서, 조성물 전체 중량을 기준으로 폴리옥시에틸렌알킬에테르 1%를 포함하고 있는 것인데, 하드마스크막의 굴절률($n@193\text{nm}$)이 1.35로 측정되었고 흡광계수($k@193\text{nm}$)가 0.48로 측정되어 우수한 것으로 평가되었다.
- [174]
- [175] <증발감량 특성 평가>
- [176] 실험에 1 내지 실험에 12 및 비교실험에 1 내지 비교실험에 8에서 형성된 하드마스크막에 대하여 증발감량 특성 평가를 진행하였다. 사용기기는 TGA(Thermal Analyzer System, TA Instrument)를 이용하여 400°C에서 weight loss를 측정하였고, 측정 결과를 표 3에 나타내었다.
- [177]

[178] [표3]

	Sample	Weight loss(400°C)
실험예 1	실시예 1	3.0%
실험예 2	실시예 2	3.0%
실험예 3	실시예 3	3.0%
실험예 4	실시예 4	3.0%
실험예 5	실시예 5	3.0%
실험예 6	실시예 1	3.0%
실험예 7	실시예 2	3.0%
실험예 8	실시예 3	3.0%
실험예 9	실시예 4	3.0%
실험예 10	실시예 5	3.0%
실험예 11	실시예 1	3.0%
실험예 12	실시예 1	3.0%
비교실험예 1	비교예 1	10.0%
비교실험예 2	비교예 2	11.0%
비교실험예 3	비교예 3	9.5%
비교실험예 4	비교예 1	10.0%
비교실험예 5	비교예 2	11.0%
비교실험예 6	비교예 3	-
비교실험예 7	실시예 1	-
비교실험예 8	실시예 1	4.0%

[179] 종래기술에 따른 하드마스크막의 증발감량 특성은 TGA 측정 시 400°C에서 증발감량(weight loss)이 4% 이상인 것으로 알려져 있으므로, 증발감량(weight loss)이 4% 미만인 경우 우수한 것으로 정의할 수 있으며, 3.5 내지 3% 이하인 경우 매우 우수한 것으로 정의할 수 있다.

[180] 실험예 1 내지 실험예 12의 경우 증발감량이 3%인 것으로 측정된 것인데 비하여, 비교실험예 1 내지 비교실험예 8의 경우 증발감량이 4 내지 11%인 것으로 측정된 것이므로, 실험예 1 내지 실험예 12의 경우 증발감량 특성이 매우 우수한 것이라는 점을 확인할 수 있었다.

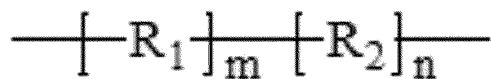
[181] 이상으로 본원 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일

뿐이며, 이에 의해 본원 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.
따라서 본원 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여
정의된다고 할 것이다.

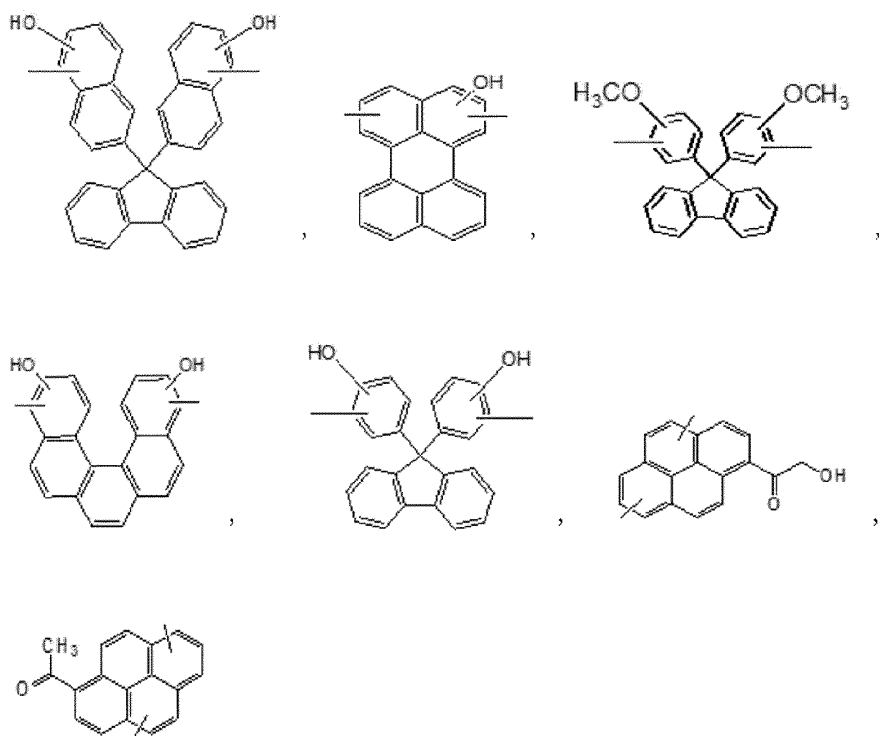
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 가지며 중량평균분자량이 1,500 내지 20,000인 중합체를 포함하는 스펀 온 하드마스크 조성물로서, 상기 조성물을 400°C에서 베이킹 시 증발감량이 적은 스펀 온 카본 하드마스크 조성물.

[화학식 1]

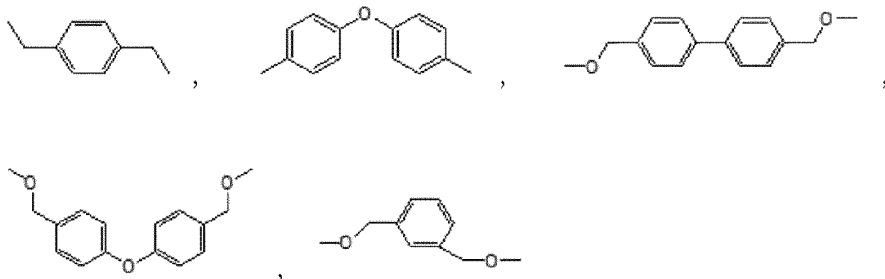


상기 식에서, m과 n은 각각 $1 \leq m \leq 50$, $1 \leq n \leq 50$ 의 범위이고, R1은



중 어느 하나를 포함하는 것이며,

R2는,



- 중 어느 하나를 포함하는 것이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 스핀 온 하드마스크 조성물은 화학식 1로 표시되는 중합체, 계면활성제 및 유기용매로 이루어지는 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 카본 하드마스크 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 전체 조성물 중 중합체 1 내지 50 중량%, 계면활성제 0.01 내지 0.1 중량% 및 유기 용매 50 내지 98.99 중량%로 이루어지는 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 증발감량이 2.5 내지 3.5%인 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 증발감량이 2.7 내지 3.2%인 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 증발감량이 2.9 내지 3.1%인 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 하드마스크막의 코팅두께가 135 내지 2,200nm인 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 8] 제3항에 있어서, 상기 계면활성제는 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌류, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르류 또는 폴리옥시에틸렌소비탄류로부터 선택된 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 9] 제3항에 있어서, 상기 유기 용매는 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA), 시클로헥산온, 시클로펜탄온, γ -부티로락톤, 에틸락테이트(EL), 메틸에틸케톤, n-부틸아세테이트, N-메틸피롤리돈(NMP), 메틸 3-메톡시프로피오네이트(MMP) 또는 에틸 3-메톡시프로피오네이트(EEP) 중에서 선택된 1종 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 중합체의 중량평균분자량은 1,500 내지 15,000인 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 중합체의 중량평균분자량은 1,500 내지 10,000인 것을 특징으로 하는 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물.
- [청구항 12] 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 증발감량이 적은 스핀 온 하드마스크 조성물을 스핀 도포를 통해 피식각층 상부에 도포하는 공정 및 베이킹 공정을 진행하여 하드마스크 층을 형성시키는 패턴화 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 베이킹 공정은 150°C 내지 400°C의 온도에서 1

내지 5분간 진행하여 하드마스크 층을 형성시키는 패턴화 방법.