



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0030567
(43) 공개일자 2016년03월18일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C11D 1/00</i> (2006.01) <i>C11D 11/00</i> (2006.01)
 <i>G03F 7/20</i> (2006.01) <i>H01L 21/033</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C11D 1/004</i> (2013.01)
 <i>C11D 11/0047</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7003557</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년07월08일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년02월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/IB2014/062938</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/004596
 국제공개일자 2015년01월15일</p> <p>(30) 우선권주장
 13176102.5 2013년07월11일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자
 클리프 안드레아스
 독일 67245 람브스하임 피크토리아링 15
 혼치우크 안드레이
 스위스 체하-8820 베덴스빌 비젠바흐슈트라쎄 5
 양 추-야
 대만 320 종리 시티 난위안 2번 로드 11층 넘버 282</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **포토 마스크 세정용 제형에서의 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기를 갖는 계면활성제의 용도**

(57) 요약

본 발명은 200 nm 미만의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 포토 마스크를 세정하기 위한 계면활성제 A 의 용도에 관한 것으로서, 이의 1 중량% 수용액은 25 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헵타플루오로프로필, 2-헵타플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유하는 것인 용도에 관한 것이다. 계면활성제 A 를 포함하는 마스크 세정액을 사용함으로써, 입자 제거 효율 증가, 물리력 처리에 대한 더 넓은 공정 범위, 무-헤이즈 결함, 무-워터마크 및 CD 무손실이 관찰되었다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/2063 (2013.01)

H01L 21/0337 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

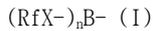
200 nm 미만의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 포토 마스크를 세정하기 위한 계면활성제 A 의 용도로서, 이의 1 중량% 수용액이 25 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 나타내고, 상기 계면활성제 A 가 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헵타플루오로프로필, 2-헵타플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유하는 것인 용도.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 퍼플루오르화 기 Rf 가 동일한 다가 중심 모이어티 B 에 결합하는 용도.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 계면활성제 A 에서의 퍼플루오르화 기 Rf 가 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 2 가 유기 연결기 L 로 이루어지는 군에서 선택되는 링커 X 를 통해 다가 중심 모이어티 B 에 결합하는 용도로서, Rf, B 및 X 가 하기 일반식 I 의 소수성 기 D 를 구성하는 용도:



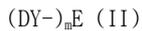
[식 중, 지수 n 은 3 이상의 정수임].

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제 A 가 하나 이상의 소수성 기 D 를 함유하는 용도.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 하나 이상의 소수성 기 D 가 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 2 가 유기 연결기 L 로 이루어지는 군에서 선택되는 링커 Y 를 통해 음이온성 기, 양이온성 기 및 비이온성 기로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 친수성 기 E 에 결합하는 용도로서, D, Y 및 E 가 하기 일반식 II 의 계면활성제 A 를 구성하는 용도:



[식 중, 지수 m 는 1 이상의 정수임].

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 포토 마스크가 30 nm 미만의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 반도체 기관 제조용 패턴화 물질층을 갖는 용도.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 포토 마스크가 몰리브덴 (Mo) 및 규소 (Si) 층(들) 을 포함하는 투과형 포토 마스크 또는 반사형 포토 마스크에서 선택되는 용도.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 투과형 포토 마스크가 193 nm ArF 노광에서 사용하기 위한 유리 상 몰리브덴 (Mo) 규소 (Si) (OMOG) 마스크인 용도.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 반사형 포토 마스크가 13.5 nm EUV 노광에서 사용하기 위한 몰리브덴 (Mo), 및 규소 (Si), 및 임의로는 루테튬 (Ru) 의 다수 교대 층 및 흡수제 층을 포함하는 포토 마스크인 용도.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제 A 가 수용액으로서 사용되는 용도로서, 상기 수용액이 초기 액적 형성으로부터 30 초 후 35° 미만의 포토 마스크 기판에 대한 접촉각을 갖는 용도.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 포토 마스크가 60 nm 미만의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 반도체 기판의 제조에 사용되는 용도.

청구항 12

하기 단계를 포함하는 포토 마스크 제조 방법:

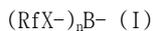
- (1) 포토 마스크 운반체를 제공하는 단계,
- (2) 몰리브덴 및 규소를 포함하는 흡수 또는 반사층(들) 을 운반체 상에 침적시키는 단계,
- (2a) 가능하다면, 흡수층을 반사층(들) 에 침적시키는 단계,
- (3) 흡수 또는 미-반사층을 구조화시켜 200 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 포토 마스크를 수득하는 단계,
- (4) 포토 마스크를 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하는 용액으로 세정을 수행하는 단계로서, 이의 1 중량% 수용액이 25 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 나타내고, 상기 계면활성제 A 가 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐 기로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유하는 것인 단계.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 계면활성제 A 중 퍼플루오르화 기 Rf 가 동일한 다가 중심 모이어티 B 에 결합하는 것을 특징으로 하는 포토 마스크 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 계면활성제 A 중 퍼플루오르화 기 Rf 가 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 2 가 유기 연결기 L 로 이루어지는 군에서 선택되는 링커 X 를 통해 다가 중심 모이어티 B 에 결합하는 것을 특징으로 하는 포토 마스크 제조 방법으로서, Rf, B 및 X 가 하기 일반식 I 의 소수성 기 D 를 구성하는 제조 방법:



[식 중, 지수 n 은 3 이상의 정수임].

청구항 15

제 12 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 계면활성제 A 가 하나 이상의 소수성 기 D 를 함유하는 것을 특징으로 하는 포토 마스크 제조 방법.

청구항 16

제 12 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 소수성 기 D 가 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 2 가 유기 연결기 L 로 이루어지는 군에서 선택되는 링커 Y 를 통해 음이온성 기, 양이온성 기 및 비이온성 기로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 친수성 기 E 에 결합하는 것을 특징으로 하는 포토 마스크 제조 방법으로서, D, Y 및 E 가 하기 일반식 II 의 계면활성제 A 를 구성하는 제조 방법:



[식 중, 지수 m 은 1 이상의 정수임].

청구항 17

하기 단계를 포함하는 광 노광 방법:

- (1) 선택한 횃수 동안 단계 (a) ~ (c) 를 반복하여 수행하는 단계;
- (a) 포토레지스트 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;
- (b) 투과형 또는 반사형 포토 마스크를 사용하여 포토레지스트 층을 화학 방사선에 노출시키는 단계;
- (c) 60 nm 이하의 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 수득하기 위해 노출된 포토레지스트 층을 현상액으로 현상하는 단계; 및
- (2) 단계 (1) 동안 포토 마스크에 침적된 입자의 적어도 일부를 제거하기에 충분한 시간 동안 포토 마스크를 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하는 세정액과 접촉시키는 단계로서, 이의 1 중량% 수용액이 25 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 나타내고, 상기 계면활성제 A 가 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐 기로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유하는 것인 단계.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 메가소닉 처리를 단계 (2) 에서 적용하는 광 노광 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 60 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 반도체 기판을 제조하기 위한 패턴을 갖는 포토 마스크를 세정하기 위한 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 갖는 계면활성제의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LSI, VLSI 및 ULSI 를 갖는 IC 제조 방법에서, 패턴화 물질층은 광 노광 기법에 의해 제조된다. 요즘에는, 이러한 패턴화 물질층은 높은 중횡비를 갖는 20 nm 미만 치수의 구조를 포함한다.

[0003] 광 노광은 포토 마스크 상의 패턴을 반도체 웨이퍼와 같은 기판에 투사하는 방법이다. 반도체 광 노광은 통상 반도체 기판의 상단 표면에 포토레지스트층을 적용하는 단계 및 투과 또는 반사 포토 마스크를 사용하여, 포토레지스트를 화학 방사선, 특히, 예를 들어 193 nm 또는 13.5 nm 파장의 UV 방사선조사에 노출시키는 단계를 포함한다.

[0004] 기술 진보 및 치수 요구조건이 더 엄격해짐에 따라, 포토레지스트 패턴은 포토레지스트의 상대적으로 얇고 긴 구조 또는 피쳐 (feature), 즉 기판 상에서 높은 중횡비를 갖는 피쳐를 포함하는 것이 요구된다. 기판 자체 상의 구조의 치수 수축으로, 포토 마스크의 치수가 또한 줄어들을 필요가 있다.

[0005] 현행 세정 방법 (28nm 에 대한 O₃, SC1 & 초순수) 은 오염 (헤이즈 결함 생성) 되지 않은 마스크 표면을 제공하지는 않는다.

[0006] WO 2012/101545 A 는 집적 회로 (IC), 특히 대규모 집적 (LSI), 초대규모 집적 (VLSI) 및 극초대규모 집적 (ULSI) 을 갖는 IC 를 제조하기 위한 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 갖는 계면활성제의 용도를 개시하고 있으며, 이때 상기 IC 는 50 nm 미만의 라인-스페이스 치수와 함께 높은 중횡비를 갖는다.

[0007] 반도체 제조가 서브-20nm 노드 (즉, 최소 피쳐 피치 (minimum feature pitch)) 기법으로 진보함에 따라, 포토 마스크 상의 '분진' 에 대한 표준 (specification) 이 보다 엄중해지고 있다. 경험에 근거한 규칙으로서, 193nm 액침 노광에 대한 바와 같이, 투명 포토 마스크의 포토 마스크 패턴은 마이크로 디바이스 웨이퍼에 프린트되는 최소 피쳐 크기보다 약 4 내지 5 배 더 클 필요가 있다. 이는 디바이스 웨이퍼에 프린트되는 20 nm 피쳐에 대하여, 1 초과의 높은 중횡비를 유지하면서 포토마스크의 최소 피쳐 크기가 80 내지 100 nm 여야 한다는 것을 의미한다.

[0008] 포토 마스크 청정은 고품질 노광에 필수적인 것이다. 펠리클 (보호 커버) 봉입 후 새로 도입된 단일 입자를

검출하는 것은 포토 마스크의 탈착, 보수 및 세정에 대한 1 내지 2 일 손실 뿐 아니라 수율 손실 (웨이퍼에 대한 노출 공정 동안 결함이 전달됨) 을 초래할 수 있다. 따라서, 서브-20 nm 노드 마스크 세정 방법의 발전에 있어서의 주요 도전과제는 포토 마스크 표면으로부터 극미세 입자 (<50nm) 를 제거하는 것이다.

[0009] 포토 마스크 상의 입자를 없애거나 제거하고 결함 형성을 초래할 수 있는 오염물을 제거하기 위해 신규한 포토 마스크 세정 방법이 필요하다. 통상적 세정 방법은 표면에 머무르는 입자를 언더-에칭 (under-etching) 함으로써 작용하는데, 즉 언더-에칭에 의해 입자가 표면으로부터 제거된다. 언더-에칭은, 임계 치수 (CD) 손실 및 표면 거칠기 증가가 방지되도록 기판 표면의 어택 (attack) 을 감소시키기 위해 가능한 한 낮을 필요가 있다.

[0010] 따라서 본 발명의 목적은 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 및/또는 펜타플루오로술폰과닐 기를 함유하는 플루오로계면활성제에 대한 추가의 사용을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 추가 목적은 패턴화된 포토 마스크의 손상을 일으키지 않고 포토 마스크를 제조하는 방법을 제공하는 것이다

[0012] 또한 본 발명의 또 다른 목적은 감소된 결함을 갖는 포토레지스트 층의 광 노광을 가능하게 하는 개선된 광 노광 방법을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0013] 발명의 개요

[0014] 놀랍게도, 계면활성제 A 를 포함하는 세정액이 투과형 및 반사형 포토 마스크의 층을 함유하는 규소 및 몰리브덴을 세정하는데 유용하다는 것이 발견되었다.

[0015] 따라서 200 nm 미만의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 포토 마스크를 세정하기 위한 계면활성제 A 의 신규한 용도가 발견되었으며, 상기 계면활성제의 1 중량% 수용액은 25 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 갖고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헵타플루오로프로필, 2-헵타플루오로프로필, 헵타플루오로이소프로필 및 펜타플루오로술폰과닐로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유한다.

[0016] 이하, 이러한 계면활성제 A 의 용도를 "본 발명에 따른 용도" 로 나타낸다.

[0017] 더욱이, 개선된 포토 마스크 제조 방법이 발견되었으며, 하기 단계를 포함하는 상기 방법을 수행한다:

[0018] (1) 포토 마스크 운반체를 제공하는 단계,

[0019] (2) 운반체 상에 몰리브덴 및 규소를 포함하는 흡수 또는 반사층(들) 을 침적시키는 단계,

[0020] (2a) 가능하다면, 반사층(들) 상에 비-반사층을 침적시키는 단계,

[0021] (3) 200 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 포토 마스크를 수득하기 위해 흡수 또는 비-반사층을 구조화하는 단계,

[0022] (4) 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하는 용액으로 포토 마스크를 세정하는 단계 (이때 이의 1 중량% 수용액은 25 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헵타플루오로프로필, 2-헵타플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐 기로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유함).

[0023] 본 발명의 추가 구현에는 하기 단계를 포함하는 개선된 광 노광 방법이다:

[0024] (1) 선택한 횟수 동안 단계 (a) ~ (c) 를 반복하여 수행하는 단계;

[0025] (a) 포토레지스트 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;

[0026] (b) 투과형 또는 반사형 포토 마스크를 사용하여 포토레지스트 층을 화학 방사선에 노출시키는 단계;

[0027] (c) 60 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 수득하기 위해 노출된 포토레지스트 층을 현상액으로 현상하는 단계; 및

[0028] (2) 단계 (1) 동안 포토 마스크에 침적된 입자의 적어도 일부를 제거하기에 충분한 시간 동안 포토 마스크를 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하는 세정액과 접촉시키는 단계 (이때 이의 1 중량% 수용액은 25 mN/m 미만의

정적 표면 장력을 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰닐 기로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 를 함유함).

[0029] 포토레지스트 층을 세정하고 포토레지스트 층을 현상하거나 패터화된 현상된 포토레지스트 층의 화학적 행균에 유용한 세정액이 또한 60 nm 미만의 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 반도체 기관의 제조에 유용한 포토 마스크를 세정하는데 사용될 수 있었다는 것은 특히 놀라운 것이었다. 본 발명에 따른 용도는 포토 마스크 제조 방법 자체에서의 결함을 상당히 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 추가적인 세정 단계를 사용하여 포토레지스트 패턴에서의 결함도 상당히 감소시킴으로써 IC 제조 방법 동안 포토 마스크로부터 입자 및 기타 오염을 제거할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 계면활성제 A 를 포함하는 세정액은 하기를 제공한다:

[0031] (1) 메가소닉 처리에 대한 광범위한 공정 범위 (process window);

[0032] (2) 보다 양호한 입자 제거 효율;

[0033] (3) 헤이즈 무형성;

[0034] (4) 임계 치수 (CD) 무손실; 포토 마스크는 세정 화학 과정에 의해 어택되지 않으며 거칠기가 증가하지 않음; 및

[0035] (5) 포토 마스크 표면의 우수한 습윤화.

[0036] 발명의 상세한 설명

[0037] 가장 광범위한 양태에서, 본 발명은 IC, 특히 LSI, VLSI 및/또는 ULSI 를 갖는 IC 의 제조를 위한 포토 마스크 세정에 있어서 유용하며, 상기 포토 마스크는 60 nm 미만의 라인-스페이스 치수를 갖는 피치를 포함하는 반도체 기관을 제조하기 위한 패턴을 포함한다.

[0038] 세정될 상응하는 포토 마스크 패턴의 치수에 대하여, 이는 본 발명이 200 nm 미만, 바람직하게는 150 nm 미만, 보다 바람직하게는 100 nm 미만, 가장 바람직하게는 80 nm 미만의 라인-스페이스 치수를 갖는 피치를 포함하는 패턴 (즉, 서브-20nm 기법 노드를 제조하기 위한 포토 마스크 패턴) 을 포함하는 포토 마스크의 세정에서의, 선택된 계면활성제 A 의 용도에 관한 것임을 의미한다.

[0039] 본원에서 사용한 바와 같은 라인-스페이스 치수는 하프-피치 (half-pitch) 크기를 의미한다 (즉, 어레이에서의 동일한 피치 사이 거리의 절반). 반도체 기관에서의 60 nm 미만 피치 (포토 마스크에서의 200 nm 에 상응) 외에, 더 큰 크기의 피치가 또한 존재할 수 있다 (그리고 통상 존재한다).

[0040] 바람직하게는, 세정액은 40 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수, 보다 바람직하게는 30 nm 이하의 라인-스페이스 치수, 보다 더 바람직하게는 25 nm 이하의 라인-스페이스 치수, 가장 바람직하게는 20 nm 이하의 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 포함하는 반도체 기관 제조용 패턴을 갖는 포토 마스크를 세정하는데 유용하다.

[0041] 특히, 계면활성제 A 를 포함하는 세정액은 이러한 포토 마스크 제조 동안 포토 마스크를 세정하거나 IC 제조 방법 동안 포토 마스크를 세정하는데 사용될 수 있다.

[0042] 하기 유형의 노광 포토 마스크가 이러한 중형비 및 라인-스페이스 치수 제조에 현재 사용되며, 둘 모두 몰리브덴 및 규소 층을 포함한다:

[0043] (a) 193 nm ArF 노광 (및 초기 세대) 에서 사용한 포토 마스크는 투명하며 유리 상 불투명 몰리브덴 (Mo) 규소 (Si) (OMOG) 포토마스크를 사용하는 투과형 포토 마스크로서 공지되어 있다. 이러한 경우 OMOG 포토 마스크 블랭크 (blank) 를, 193 nm 방사선조사에 대해 투명한 적절한 기관, 예컨대 비제한적으로 합성 석영 기관 상에 Mo/Si 층을 교대로 침적시켜 제조한다. 그 후 크롬 박막을 이러한 층 상부에 침적시킨다. Mo/Si 층 및 크롬 층은 ArF-방사광을 흡수하나, 이러한 층이 기관 부위로부터 제거되는 경우, 광은 상기 부위를 통과한다. 이러한 방법은 표준 위상 변이 마스크보다 더 낮은 패턴화 중형비를 초래하며 이는 더 좋은 질의 디자인 노드에 보다 적합하다. 이러한 유형의 노광은 함침액의 존재 또는 부재 하에 사용될 수 있다.

[0044] (b) EUVL 마스크는 일반적으로 몰리브덴 (Mo) 및 규소 (Si) 의 다수 교대 층으로 제조되며 반사형 마스크로서 공지되어 있다.

[0045] EUV 광의 파장은 13.5 nm 이므로 거의 모든 기관에 의해 흡수되고, 따라서 EUV 마스크는 반사 물질을 사용한다.

이러한 마스크는 유리 기판 상에 반사 Mo 및 Si 의 80 개 이하의 교대 층 (각각 40 개 층) 을 침적시켜 제조된다. 반사 Mo/Si 층의 상부에서 완충제 및 흡수제 층(들) 을 침적시키고 패터화한다. 흡수제 층은 통상 질소첨가 탄탈 보라이드-기재 물질 (TaBN) 을 포함한다. 완충제 층은 통상 SiO₂ 로 만들어진다. 교대 Mo/Si 층에 부딪치는 EUV 광은 반사되며 흡수층에 부딪치는 EUV 광은 흡수된다.

- [0046] 광원 산출량은 EUVL 처리에 대한 주요 쟁점이다. 가능한 한 적은 지연으로 웨이퍼에 도달하도록 EUV 광을 최대화하여 Mo/Si 층 (반사율) 에 의해 반사된 광의 비를 증가시키는 것이 필수적이다. 더 많은 교대 Mo/Si 층을 사용할 수록, 반사율이 더 높아진다. 그러나, 더 많은 층은 또한 더 낮은 수율을 초래하여, 특정 수의 층 이후에는 개선된 반사율 측면에 있어서 수량체감 (diminishing return) 이 나타난다. 현 실행은 약 65% 반사율로 설정된 층을 사용하는 것이며, 이는 상기 기재된 40 쌍 Mo/Si 층을 필요로 한다 (이 방법을 사용하여 이론적 상한치가 약 70% 의 반사율임에도 불구하고).
- [0047] 노광기 (stepper) 시스템이 6 개의 거울을 사용한다면, 광원으로부터의 광은 표적 웨이퍼 표면에 도달하기 전에 7 회 (포토 마스크로부터의 반사 포함) 반사되어야 하며; 반사율이 70% 이고, 광원으로부터 단지 8% (0.77) 의 산출량만이 웨이퍼에 도달한다.
- [0048] 포토 마스크의 두 유형 모두 몰리브덴 및 규소 층을 포함하여, 화학적으로 유사하게 된다는 것이 강조되어야 한다.
- [0049] 본 발명에 따른 포토 마스크 제조 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0050] (1) 포토 마스크 운반체를 제공하는 단계,
- [0051] (2) 몰리브덴 및 규소를 포함하는 흡수 또는 반사층(들) 을 운반체 상에 침적시키는 단계,
- [0052] (2a) 가능하다면, 반사층(들) 상에 흡수층을 침적시키는 단계,
- [0053] (3) 흡수층 또는 미-반사층을 구조화하여 200 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하, 가장 바람직하게는 80 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 포토 마스크를 수득하는 단계,
- [0054] (4) 본원에 기재한 바와 같은 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하는 용액으로 포토 마스크를 세정하는 단계.
- [0055] 반사형 포토 마스크의 경우, 흡수층 또는 흡수체가 패터화될 필요가 있으므로 단계 (2a) 가 수행될 필요가 있는 반면, 투과형 포토 마스크의 경우 단계 (2) 에서 침적된 흡수층이 패터화되므로 단계 (2a) 는 생략될 수 있다.
- [0056] 세정액은 또한 상기 기재한 바와 같은 포토 마스크의 제조 후 이를 최종적으로 세정하는데 유리하게 사용될 수 있다.
- [0057] 대안적으로는, 세정액은 IC 제조 방법 그 자체의 이전에, 동안에, 및/또는 이후에 사용될 수 있다. 이러한 경우, 포토 마스크가 선택된 수의 광 노광 사이클 내에서 사용된 후 세정 단계를 수행하여, 포토 마스크 패터의 어택으로 인한 CD 손실의 생성 또는 헤이즈 결함의 생성 없이 입자 또는 기타 오염물을 제거한다.
- [0058] 본 발명의 한 구현예에서 하기 단계를 포함하는 광 노광 방법이 제공된다:
- [0059] (1) 선택된 횟수 동안 단계 (a) ~ (c) 를 반복하여 수행하는 단계;
- [0060] (a) 포토레지스트 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;
- [0061] (b) 투과 또는 반사 포토 마스크를 사용하여 화학 방사선에 포토레지스트 층을 노출시키는 단계;
- [0062] (c) 60 nm 이하의 최소 라인-스페이스 치수를 갖는 패턴을 수득하기 위해 노출된 포토레지스트 층을 현상액으로 현상하는 단계; 및
- [0063] (2) 단계 (1) 동안 포토 마스크에 침적된 입자의 적어도 일부를 제거하기에 충분한 시간 동안 본원에 기재한 바와 같은 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하는 세정액과 포토 마스크를 접촉시키는 단계.
- [0064] 일반적으로, 본원에 기재한 포토 마스크 세정액으로의 처리에 의해 가능한 한 많은 입자가 제거되어야 한다.
- [0065] 일반적으로 광 노광 사이클의 수는 포토 마스크의 입자 오염 및/또는 헤이즈에 따라 방법 동안 사전선택, 고정, 가변 및 결정될 수 있다. 통상적인 사이클 수는 약 100 내지 약 1000 이다.
- [0066] 일반적으로 약 15 초 내지 약 5 분, 바람직하게는 약 30 초 내지 약 240 초의 접촉 시간이 입자를 제거하기에

충분하다. 단계 (2) 를 반복하여 입자 제거를 증가시킬 수 있다.

[0067] 바람직하게는, 메가소닉 처리를 단계 (2) 에서 적용함으로써 입자 제거를 증가시키고/시키거나 세정 시간을 감소시킨다.

[0068] 바람직하게는, 세정액은 수용액이다. 보다 바람직하게는, 세정 수용액은 하나 이상의 계면활성제 A 를 함유한다.

[0069] "수성" 은, 용매가 물, 바람직하게는 탈이온수, 가장 바람직하게는 초순수를 주용매로서 포함한다는 것을 의미한다. 수성 조성물은, 비록 단지 조성물의 물과 같은 특성을 저해하지 않는 소량으로 수-혼화성 극성 유기 용매를 함유할 수 있다. 용매가 본질적으로 물, 바람직하게는 탈이온수, 가장 바람직하게는 초순수로 이루어지는 것이 바람직하다. 초순수의 예는 농도가 5 ppt (ng/kg) 이상, 음이온 농도가 5 ppb (ng/g) 이상, 총 유기 함량 (TOC) 이 50 ppb (ng/g) 이상인 것이며, 1 ml 당 10000 하에 >0.2 mm 의 입자를 함유하는 것이다.

[0070] 세정액은 바람직하게는 중성 내지 알칼리성 pH, 바람직하게는 pH 7 내지 14 의 범위, 보다 바람직하게는 pH 7.5 내지 11 의 범위, 가장 바람직하게는 pH 8 내지 10 의 범위를 가져, 바람직한 음 (negative) 의 제타 전위 체제로 인한 양호한 입자 제거 효율을 촉진시킨다. 이러한 음의 제타 전위 체제는 일반적으로 50 nm 미만 크기의 작고 초미세인 입자의 제거에 유리하다.

[0071] 유리 상 불투명 MoSi (Opaque MoSi on Glass (OMOG)) 포토 마스크 기관 표면이 세정 과정 동안 용이하게 음하전되므로, 알칼리성 환경은 입자와 기관 사이의 정전기적 척력을 생성시키는 음하전된 입자를 초래한다. 이러한 척력 효과는 효율적 입자 제거에 이롭다.

[0072] 세정액은 바람직하게는 어떠한 암모니아 이온 (NH₄⁺) 도 포함하지 않는데, 이들이 포토 마스크 어택에 의해 CD 손실을 일으키는 경향이 있기 때문이다.

[0073] 어떠한 암모니아 이온도 함유하지 않는 알칼리성 pH 체제를 제공하는 완충제 시스템을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 완충제 시스템은 하기의 것이다.

	완충액	농도
A	테트라알킬 암모늄 히드록시드 / 글리신 완충제	0.1 중량% - 1 중량% 100mM 내지 500mM
B	트리에탄올아민 / 히드로클로라이드 완충제	트리에탄올 아민 히드로클로라이드 (TEA-HCl) 100mM 내지 500mM
C	ACES 완충제 (쯔비타이온성 완충제)	2-[(2-아미노-2-옥소에틸)아미노]에탄술폰산 100mM 내지 500mM
D	HEPES 완충제	2-[4-(2-히드록시에틸)-1-피페라진]에탄술폰산 100mM 내지 500mM
E	Tris 완충제	트리스(히드록시메틸)아미노메탄 100mM 내지 500mM

[0074]

[0075] 본 발명에 따라서, 계면활성제 A 는 1 중량%, 바람직하게는 0.1 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 중량%, 가장 바람직하게는 0.002 중량% 을 포함하는 수용액 중에서 측정되는 그의 정적 표면 장력으로 정의된다. 이러한 용액에서 계면활성제 A 는 25 mN/m 미만, 보다 바람직하게는 20 mN/m 미만의 정적 표면 장력을 나타낸다. 정적 표면 장력은 예를 들어, 상기 언급한 농도만을 사용한 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1, 실시예 10, "표면 장력의 측정", 30 페이지, 단락 [0302] 에서 기재한 바와 같이 측정될 수 있다.

[0076] CMC 또는 그 이상에서의 수 중 계면활성제 A 의 용액은 표적 기관 상에서 양호한 습윤성, 또는 바람직하게는 약 25°C 에서 전체 습윤을 가져야 한다. 바람직하게는 대략 CMC 또는 그 이상에서의 계면활성제 A 를 함유하는 용액은 초기 액적 형성으로부터 30 초 후 35° 미만의 표적 기관에 대한 접촉각 값에 도달해야 한다. 바람직하게는, CMC 값 또는 그 이상에서의 계면활성제 A 를 함유하는 용액의 접촉각은 30 초 이하 후에 0° 내지 30° , 보다 바람직하게는 0° 내지 20° , 가장 바람직하게는 0° 내지 10° 이다. 접촉각은 MobileDrop™ Contact Angle Measuring Instrument, KRUSS GmbH, Hamburg, 2006-2008 의 사용자 매뉴얼에서 기재된 방법에 따라 측정할 수 있다.

[0077] 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐, 바람직하게는 펜타플루오로에틸 및 1-헥사플루오로프로필로 이루어지는 군에서 선택되는 3 개 이상, 바람직하게는 3 개의 단사슬 퍼플루오르화 기 Rf 기를 함유한다

- [0078] 바람직하게는, 퍼플루오르화 기 Rf 는 동일한 다가, 바람직하게는 4 가 중심 모이어티 B 에 결합한다.
- [0079] 중심 모이어티 B 는 탄소 원자, 바람직하게는 2-16 개 탄소 원자를 갖는 알킬기, 바람직하게는 5-12 개 탄소 원자를 갖는 모노시클릭 또는 폴리시클릭 시클로알킬기, 및 바람직하게는 6-18 개 탄소 원자를 갖는 단핵 또는 다핵 아릴기일 수 있다.
- [0080] 시클로알킬기 B 및 아릴기 B 는 산소, 황, 질소 및 인으로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 그러나, 이러한 기 B 가 중심 모이어티 B 의 소수성이 영향을 받지 않도록 오직 1 개의 헤테로원자를 함유하거나 헤테로원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0081] 알킬기 및 시클로알킬기 B 는 이중 결합 및 삼중 결합에서 선택되는 하나 이상의 다중 결합을 함유할 수 있다. 이중 결합 및/또는 삼중 결합의 수는, 중심 모이어티 B 가 지나치게 반응성이 되지 않아 분해, 열 개시 중합, 화학 방사선에 의해 개시된 중합, 함침액과 포토레지스트 및/또는 세정액 및 화학적 행균 용액의 기타 성분과의 반응과 같은 원치 않는 반응이 방지되도록 선택된다.
- [0082] 가장 바람직하게는, 퍼플루오르화 기 Rf 는 알킬기 B 의 동일한 탄소 원자에 결합한다.
- [0083] 적합한 알킬기 B 는 에탄, 프로판, 이소프로판, 부탄, 2-메틸 프로판, 펜탄, 이소펜탄, 네오펀탄, 헥산, 2- 및 3-메틸 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸 및 헥사데칸에서 유래한다.
- [0084] 가장 바람직하게는, 퍼플루오르화 기 Rf 는 다핵 시클로알킬 및 아릴기 B 의 동일한 고리에 결합한다.
- [0085] 적합한 시클로알킬기 B 는 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로헥실 시클로헥산, 스피로[3.4]옥탄, 스피로[4.4]노난, 스피로[5.4]데칸, 스피로바이시클로헥산, 노르보르난, 바이시클로[3.2.1]옥탄 및 아다만탄에서 유래한다.
- [0086] 적합한 아릴기는 벤젠, 바이페닐, o-, m- 및 p-테르페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 플루오르안텐에서 유래한다.
- [0087] 가장 바람직하게 사용되는 중심 모이어티 B 는 탄소 원자 및 벤젠 고리이다.
- [0088] 계면활성제 A 에서, 퍼플루오르화 기 Rf 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 2 가 유기 연결기 L 로 이루어지는 군에서 선택되는 링커 X 를 통해 다가 중심 모이어티 B 에 결합한다.
- [0089] 바람직하게는, 2 가 유기 연결기 L 은 바람직하게는 1-4 개 탄소 원자를 갖는 단사슬 선형 알킬렌기, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 및 부탄 1,4-디일; -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -O-C(S)-O-, -O-Si(-R)₂-, -NR-, -N=N-, -NR-C(O)-, -NR-NR-C(O)-, -NR-NR-C(S)-, -O-C(O)-NR-, -O-C(S)-NR-, -NR-C(O)-NR-, -NR-C(S)-NR-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -O-S(O)₂-, 및 -NR-S(O)₂- 로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0090] 2 가 유기 연결기 L 은 이하 기재된 소수성 기 D 의 소수성에 영향을 주지 않도록 선택된다.
- [0091] 가장 바람직하게는, 링커 X 는 공유 결합 및 질소 원자로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0092] 퍼플루오르화 기 Rf, 링커 X 및 중심 모이어티 B 는 하기 일반식 I 의 소수성 기 D 를 구성한다:
- [0093] $(RfX^-)_nB^-$ (I),
- [0094] 상기 식 중에서, 지수 n 은 3 이상의 정수, 바람직하게는 3 이다.
- [0095] 일반식 I 의 적합한 소수성 기 D 에 대한 예는 하기의 것이다:
- [0096] - (CF₃)₃C-;
- [0097] - (C₂F₅)₃C-;
- [0098] - (CF₃CF₂CF₂)₃C-;
- [0099] - [(CF₃)₂CF-]₃C-;
- [0100] - [(CF₃)₂N-]₂CH-;

- [0101] - $(CF_3)_3C_6H_2-$ (이때 기 Rf 는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4- 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0102] - $(C_2F_5)_3C_6H_2-$ (이때 기 Rf 는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4- 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0103] - $(CF_3CF_2CF_2)_3C_6H_2-$ (이때 기 Rf 는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4- 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0104] - $[(CF_3)_2CF-]_3C_6H_2-$ (이때 기 Rf 는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4- 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0105] - $[(CF_3)_2N-]_2C_6H_3-$ (이때 기 Rf 는 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3- 또는 3,4-위치에 있음); 또는
- [0106] - $(SF_5)_3C_6H_2-$ (이때 기 Rf 는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4- 또는 3,4,5-위치에 있음).
- [0107] 가장 바람직하게는, $(CF_3)_3C-$, $(C_2F_5)_3C-$ 및 $(CF_3CF_2CF_2)_3C-$, 가장 특히 바람직하게는 $(CF_3CF_2CF_2)_3C-$ 가 소수성 기 D 로서 사용된다.
- [0108] 계면활성제 A 에서, 하나 이상의, 바람직하게는 1 개의 소수성 기 D 가 하나 이상의 친수성 기 E 에 결합한다.
- [0109] 친수성 기 E 는 음이온성 기, 양이온성 기 및 비이온성 기로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0110] 바람직하게는, 음이온성 기 E 는 카르복실산 기, 술폰산 기, 황산 기, 포스폰산 기, 인산 기, 카르복실레이트 기, 술포네이트 기, 치환 술폰이미드 및 술폰아미드 기, 술페이트 기, 포스포네이트 기 및 포스페이트 기, 바람직하게는 술포네이트 기 및 음하전된 치환 술폰이미드 및 술폰아미드 기로 이루어지는 군에서 선택된다. 바람직하게는, 반대이온은 암모늄, 1 차 암모늄, 2 차 암모늄, 3 차 암모늄 및 4 차 암모늄 기 및 리튬, 나트륨 및 칼륨 양이온, 특히 나트륨 양이온으로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0111] 바람직하게는, 양이온성 기 E 는 1 차, 2 차, 3 차 및 4 차 암모늄 기, 4 차 포스포늄 기 및 3 차 술포늄 기로 이루어지는 군에서 선택된다. 바람직하게는, 반대이온은 휘발성 유기 및 무기 산, 바람직하게는 포름산, 아세트산 및 HCl 에서 유래한 음이온에서 선택된다
- [0112] 친수성 기 E 가 오직 음이온성 또는 양이온성 기 E 로만 이루어지는 경우, 상기 기는 상기 기재한 중심 모이어티 B 에 직접 결합한다 (즉, 링커 Y 는 공유 결합임).
- [0113] 바람직하게는, 비이온성 기 E 는 히드록시기, 하나 이상의 히드록시기를 갖는 기, 및 시클릭, 선형 및 분지형 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0114] 친수성 기 E 가 오직 히드록시기로만 이루어지는 경우, 상기 기는 상기 기재한 중심 모이어티 B 에 직접 결합한다 (즉, 링커 Y 는 공유 결합임).
- [0115] 보다 바람직하게는, 하나 이상의 히드록시기를 갖는 기 E 는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 에틸렌 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 프로필렌 글리콜, 에틸렌 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 1,2,3-트리히드록시-n-부탄, 트리메틸올프로판, 에리트리톨, 트레일톨 펜타에리트리톨, 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타-, 옥타-, 노나-, 데카-, 운데카- 및 도데카글리세롤, -트리메틸올프로판, -에리트리톨, -트레일톨 및 -펜타에리트리톨; 아라비니톨, 리비톨 및 자일리톨, 갈락티톨, 만니톨, 글루시톨, 알리톨, 알트리톨, 말티톨, 이소말트, 락티톨, 이디톨, 1,2,3,4-테트라히드록시시클로헥산, 1,2,3,4,5-펜타히드록시시클로헥산, 미오-, 실로-, 뮤코-, 치료-, 네오-, 알로-, 에피- 및 시스-이노시톨, 알로오스, 알트로오스, 글루코오스, 만노오스, 이도오스, 갈락토오스 및 탈로오스, 소르비탄, 및 1,5- 및 1,4-소르비탄 에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리히드록시 화합물에서 유래한다. 추가적인 적합한 히드록시 화합물이 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1, 2 페이지, 단락 [0019] ~ [0026] 에 기재되어 있다.
- [0116] 보다 바람직하게는, 시클릭 에테르 기 E 는 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란 및 1,4-디옥산으로 이루어지는 군에서 선택되는 시클릭 에테르에서 유래한다.
- [0117] 보다 바람직하게는, 선형 및 분지형 에테르 기 E 는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 (바람직하게는 4-100 의 중합도를 가짐), 및 에톡실화 폴리히드록시 화합물, 특히 상기 기재한 폴리히드록시 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 폴리에테르에서 유래한다.
- [0118] 친수성 기 E 는 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 따라서, 친수성 기 E 는 양쪽성 또는 쯔비터이온성 친수성 기 E 가 초래되도록 음이온성 및 양이온성 기를 함유할 수 있다. 마찬가지로, 비이온성 기 E 는

임의 하나의 양이온성 및/또는 음이온성 기 E 와 조합될 수 있다.

- [0119] 계면활성제 A 에서, 소수성 기 D 는 링커 Y 를 통해 친수성 기 E 에 결합하여, 따라서 하기 일반식 II 의 계면활성제 A 를 구성한다:
- [0120] $(DY-)_mE$ (II),
- [0121] 상기 식 중에서, 지수 m 은 1 이상의 정수이다.
- [0122] 링커 Y 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 상기 기재한 2 가 연결기 L 로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0123] 본 발명의 용도에 따라 사용할 수 있는 적합한 계면활성제 A 및 그의 제조 방법이 예를 들어 하기의 국제 특허출원:
- [0124] - WO 2008/003443 A1, 3 페이지, 1 번째 줄 ~ 14 페이지, 12 번째 줄과 함께 90 페이지, 11 번째 줄 ~ 144 페이지, 28 번째 줄;
- [0125] - WO 2008/003445 A1, 3 페이지, 20 번째 줄 ~ 40 페이지, 11 번째 줄과 함께 49 페이지, 1 번째 줄 ~ 62 페이지, 28 번째 줄;
- [0126] - WO 2008/003446 A1, 3 페이지, 21 번째 줄 ~ 14 페이지, 28 번째 줄과 함께 22 페이지, 11 번째 줄 ~ 88 페이지, 2 번째 줄; 및
- [0127] - WO 2009/14980 A1, 3 페이지, 4 번째 줄 ~ 5 페이지, 13 번째 줄과 함께 6 페이지, 26 번째 줄 ~ 13 페이지, 9 번째 줄;
- [0128] 및 하기의 미국 특허 출원에 기재되어 있다:
- [0129] - US 2009/0264525 A1, 1 페이지, 단락 [0001], 1 페이지, 단락 [0012] ~ 20 페이지, [0171] 과 함께 22 페이지, 단락 [0206] ~ 30 페이지, 단락 [0303].
- [0130] 가장 바람직하게는,
- [0131] - 2000 달톤 이하, 바람직하게는 1500 달톤, 보다 바람직하게는 1250 달톤, 가장 바람직하게는 900 달톤의 분자량을 갖는 트리스(헵타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염 및 트리스(헵타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때 술포네이트기는 2 가 폴리옥시에틸렌 기를 통해 트리스(헵타플루오로에틸)메틸기와 연결됨);
- [0132] - 2000 달톤 이하, 바람직하게는 1500 달톤, 보다 바람직하게는 1250 달톤, 가장 바람직하게는 1000 달톤의 분자량을 갖는 트리스(헵타플루오로에틸)벤젠 술폰산 나트륨 염 및 트리스(헵타플루오로에틸)벤젠 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때 술포네이트기는 2 가 폴리옥시에틸렌기를 통해 트리스(헵타플루오로에틸)페닐기와 연결됨);
- [0133] - 2000 달톤 이하, 바람직하게는 1500 달톤, 보다 바람직하게는 1250 달톤, 가장 바람직하게는 1000 달톤의 분자량을 갖는 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염 및 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때 술포네이트기는 2 가 폴리옥시에틸렌기를 통해 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메틸기와 연결됨); 및
- [0134] - 2000 달톤 이하, 바람직하게는 1500 달톤, 보다 바람직하게는 1250 달톤, 가장 바람직하게는 1000 달톤의 분자량을 갖는 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)벤젠 술폰산 나트륨 염 및 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)벤젠 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때 술포네이트기는 2 가 폴리옥시에틸렌기를 통해 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)페닐기와 연결됨)
- [0135] 가 계면활성제 A 로서 사용된다.
- [0136] 계면활성제 A 는 이의 제조 동안 또는 IC 제조에서의 이의 사용 동안, 특히 작은 패턴을 갖는 임의 유형의 포토마스크의 세정에 특히 유용하다.
- [0137] 반도체 산업에서 통상 사용되는 관계적이고 공지되어 있는 장비를 본 발명의 방법을 실행하는데 사용할 수 있다.
- [0138] 모든 %, ppm 또는 비슷한 값은 달리 나타내는 경우를 제외하면 각 조성물의 총 중량에 대한 중량을 나타낸다. 본 명세서에서 인용된 문헌은 그 전체가 본원에 참조로 포함된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0139] 실시예 1
- [0140] 제품급 초순수 중에 0.05 중량% 의 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염을 용해하여 포토 마스크 세정제를 제조하였다
- [0141] 포토 마스크 세정제는 20.7 mN/m 의 정적 표면 장력 및 0.1 중량% 의 임계 미셀화 농도 (CMC) 를 나타내었다. 계면활성제 A 는 0.1 중량% 농도에서 거품 장력측정기에서의 동적 표면 장력 시험에서 표면 장력을 매우 빠르게 감소시켰다.
- [0142] 포토레지스트로 코팅한 후 eBeam 묘화 (writing) 에 의해 포토 마스크 블랭킷을 패터닝하였다. EUV 마스크는 약 60 nm 넓이의 최소 라인-치수를 갖는 패턴을 포함하였으며, 이는 반도체 기관의 웨이퍼 (즉, 4x 배율 시스템) 상 15 nm (하프 피치) 의 라인-치수의 패턴에 상응한다. 이후, 노출된 포토레지스트 층을 최신 재료 및 절차에 따라 베이킹 (baking) 하고, 현상하고 제거하였다. 이 단계 후, 포토 마스크를 메가소닉 처리에 의해 지지된 포토 마스크 세정제 용액으로 행구어, 입자 제거 효율을 증진시켰다. 퍼들 (puddle) 로서 화학적 행균 용액을 적용한 후 메가소닉 처리하였다. 그 후, 포토 마스크를 회전 건조시켰다. 건조된 포토 마스크는 에칭으로 인한 어떠한 워터마크, 헤이즈 결함 또는 CD 손실도 나타내지 않았다.
- [0143] 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 및 이의 염 및 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 및 이의 염의 동족체 및 암모니아-불포함 완충제를 함유하는 알칼리성 마스크 세정제 용액의 사용으로, 하기의 세정 성능이 나타났다.
- [0144] 비교예 1
- [0145] 제품급 초순수를 포토 마스크 세정제로서 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1 에서 기재한 바와 같이 포토 마스크 세정제 및 포토 레지스트를 제조하였다.
- [0146] 실시예 1 의 마스크 세정제는 초순수로의 세정에 대하여 하기의 이점을 나타내었다:
- [0147] 실시예 1 의 마스크 세정제 용액은 초순수를 사용하는 마스크 세정 방법에 비해 5% 더 높은 입자 제거 효율을 제공하였다. 세정 방법이 물리력에 의해 가속화되므로, 메가소닉 처리에 대한 공정 범위가 적어도 40% 내지 50% 증가한다. 이는 높은 메가소닉 처리 동력에서 패턴 손상이 상당히 감소할 수 있었다는 것을 의미한다. 이는 세정 효율을 더 증가시킨다.
- [0148] 요약하여, 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염 및 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체는 포토 마스크 세정액에서 사용하기에 탁월히 적합하다.
- [0149] 하기 시험법을 적용하였다.
- [0150] 입자 제거 효율:
- [0151] 표준 절차에 따라 입자 제거 효율을 측정하였다. 처리 전 입자 계수를, 반도체 처리에서 사용하는 표준 결합 도구에서 측정하였다. 마스크 세정제 용액으로의 처리 후 입자 계수를 다시 측정하여, 하기 일반식에 의해 입자 제거 효율을 산출하였다:
- [0152] (처리 후 (POST) 계수 / 처리 전 (PRE) 계수) * 100% = 제거 효율
- [0153] 제타 전위 측정:
- [0154] OMOG 포토 마스크 기관 표면이 세정 과정 동안 용이하게 음하전되므로, 알칼리성 환경은 입자와 기관 사이의 정전기적 척력을 생성시키는 음하전된 입자를 초래한다. 이러한 척력 효과는 효율적 입자 제거에 이롭다.
- [0155] 입자 크기가 50-200 nm 인 작은 산화규소 (SiO) 및 질화규소 (SiN) 입자의 제타 전위를 마스크 세정제 용액에서 측정하였다. 마스크 세정제 용액은 -65mV 내지 -96mV 범위에서 SiN 및 SiO 입자에 대한 음의 제타 전위를 제공한다. 이러한 값은 마스크 세정 적용에 있어서 양호한 입자 제거 효율을 위해 이롭다.
- [0156] 정적 표면 장력:
- [0157] 정적 표면 장력을 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1, 실시예 10, 표면 장력의 측정, 30 페이지, 단락 [0302] 에서 기재된 바와 같이 측정하였다.

- [0158] 동적 표면 장력:
- [0159] 계면활성제 A 모두는 0.1 중량% 농도에서 거품 장력측정기에서의 동적 표면 장력 시험에서 표면 장력을 매우 빠르게 감소시켰다.
- [0160] 접촉각:
- [0161] 접촉각은 MobileDrop™ Contact Angle Measuring Instrument, KRUSS GmbH, Hamburg, 2006-2008 의 사용자 매뉴얼에서 기재된 방법에 따라 측정한다.