



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020467
(43) 공개일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/36 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/36 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7041781
(22) 출원일자(국제) 2023년06월05일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/024395
(87) 국제공개번호 WO 2023/239628
국제공개일자 2023년12월14일
(30) 우선권주장
63/349,187 2022년06월06일 미국(US)

(71) 출원인
인프리아 코퍼레이션
미국 오레건주 97330 코볼리스 스위트 360 노스이스트 서클 블러바드 1100
(72) 발명자
데 셰퍼, 피터
벨기에 베이네험 2110 카스텔라이 84
카르디네우, 브라이언 제이.
미국 오레건 97330 코발리스 노스웨스트 우드랜드 드라이브 1504
(74) 대리인
김애라

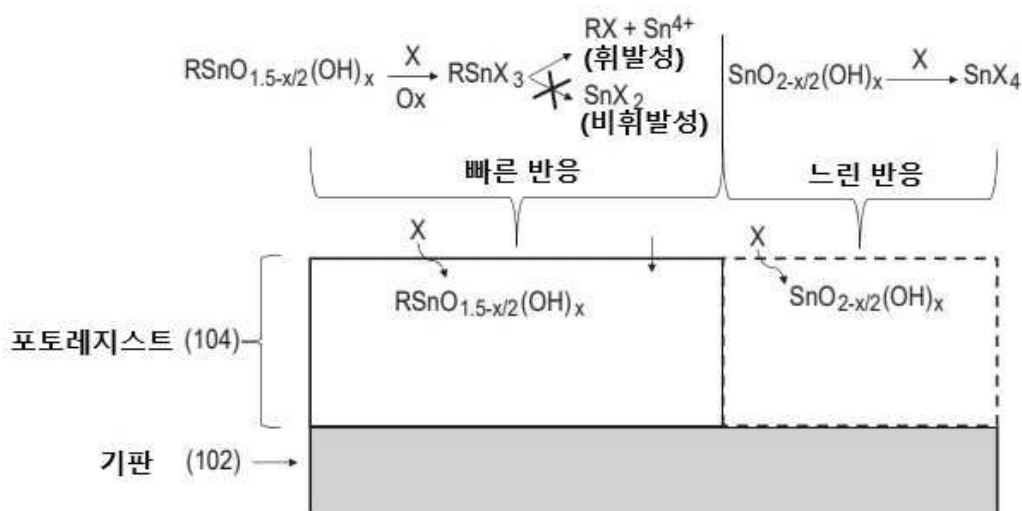
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 발명의 명칭 산화성 할로젠-공여 환경에서의 유기 금속 레지스트의 가스 기반 현상

(57) 요약

방사선으로 패턴화되고 잠상을 갖는 유기주석 조성물의 건식 현상을 수행하기 위한 방법이 제공된다. 방법은 할로젠 기반 현상제 및 산소 공급원 화합물을 포함하는 가스로 구조를 현상하는 단계를 포함하며, 여기서 구조는 적어도 부분적으로 축합된 주석 산화물-수산화물을 갖는 영역 및 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물을 갖는 별도의 영역을 갖는 잠상이 있는 조성물의 층을 갖는 기판을 포함할 수 있으며, 현상의 결과 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물이 적어도 부분적으로 제거된다. 산화 환경과의 접촉은 할로젠 기반 열적 현상에 이어 별도의 단계로 수행될 수 있다. 원하는 처리를 위한 적합한 장치가 제공된다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류
G03F 7/38 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

방사선으로 패턴화되고 잠상을 갖는 유기주석 조성물의 건식 현상을 수행하는 방법으로서,

할로겐 기반 현상제 및 산소 공급원 화합물을 포함하는 가스로 구조를 현상하는 단계를 포함하며, 여기서 구조는 적어도 부분적으로 축합된 주석 산화물-수산화물을 갖는 영역 및 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물을 갖는 별도의 영역을 갖는 잠상이 있는 조성물의 층을 갖는 기판을 포함하며, 현상의 결과 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물이 적어도 부분적으로 제거되는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 할로겐 기반 현상제는 HF, HCl, HBr, HI, 아실 할라이드(COX_2), 카르보닐 할라이드(RCOX) 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 여기서 X는 F, Cl, Br 또는 I이고 R은 탄소 원자가 1 내지 5개인 알킬기인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 할로겐 기반 현상제는 HF, HCl, HBr, HI 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 공급원 화합물은 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , NO_2 , NO 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물은 식 $\text{RSnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 으로 나타내는 조성물을 포함하며, 여기서 $0 < x < 3$ 이고, R은 탄소-주석 결합을 형성하고, 1 내지 31개의 탄소 원자, 2차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 3 내지 31개의 탄소 원자, 3차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 4 내지 31개의 탄소 원자와, 선택적으로 불포화 또는 방향족 탄소 결합을 갖는 하이드로카빌 기인, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 적어도 부분적으로 축합된 주석 산화물-수산화물 조성물은 $\text{RSnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 으로부터 형성되고, 여기서 탄소-주석 결합은 방사선에 의해 절단되는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 현상은 약 -25°C 내지 약 250°C 의 온도에서 수행되는 현상 단계를 갖는 열 공정인, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 현상은 약 0°C 내지 약 150°C 의 온도에서 수행되는 현상 단계를 갖는 열 공정인, 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 처리는 적어도 약 5 Torr의 압력의 챔버에서 수행되는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐 기반 현상제는 약 50 sccm 내지 약 5000 sccm의 유량으로 제공되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 가스는 불활성 가스를 제외하고 약 50 몰% 이상의 산소 공급원 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 가스는 공기를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 공기의 수분 함량은 원하는 수분 분압을 달성하도록 조절되는, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 가스는 불활성 가스 기여분을 제외하고 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 디할라이드를 포함하는, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 조사로 인해 탄소-주석 결합이 절단되는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 현상 단계 이전에 노광후 베이크(PEB) 단계를 수행하는 것을 추가로 포함하며, 이는 약 60℃ 내지 약 250℃의 온도로 약 0.1분 내지 약 5분 동안 약 200 Torr 이상의 압력에서 구조를 가열하는 것을 포함하는 것인, 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, PEB 중 분위기는 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , CO_2 , 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, PEB 중 분위기는 공기를 포함하는, 방법.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 현상 단계는 PEB 분위기를 퍼징하지 않고 수행되는, 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물을 적어도 부분적으로 제거하기 위한 현상을 완료한 후 플라즈마 디스커밍을 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 21

펌프와 적절한 압력 센서를 작동시켜 제어된 압력을 달성하도록 구성된 인클로저;

인클로저 내부의 기관 지지대;

기관 지지대에 장착된 기관에 에너지를 전달하도록 구성된 가열기, 냉각기 및/또는 플라즈마 공급원을 포함하는 현상 에너지 공급원;

유량 조절기를 통해 저장소로부터 인클로저 내로 할로젠화물 현상제 가스를 전달하도록 구성된 할로젠화물 현상제 공급원; 및

유량 조절기를 통해 저장소로부터 인클로저 내로 산소 함유 화합물의 증기를 전달하도록 구성된 산소 화합물 공급원을 포함하는, 현상 챔버.

청구항 22

제21항에 있어서, 현상 에너지 공급원은 가열기 및/또는 냉각기를 포함하는, 현상 챔버.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 할로겐화물 현상제 공급원은 수소 할로겐화물 공급원을 포함하는, 현상 챔버.

청구항 24

제21항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 공급원은 공기를 포함하는, 현상 챔버.

청구항 25

제24항에 있어서, 원하는 습도 수준을 달성하기 위해 공기를 건조 또는 수화시키는 공기 조절기를 추가로 포함하는, 현상 챔버.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 목표 공정 조건을 유지하기 위해 온도, 흐름 및/또는 펌핑을 모니터링하고 조정하는 제어기를 추가로 포함하는, 현상 챔버.

청구항 27

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐화물 현상제 공급원은 기관 지지대 위에 장착된 기관을 향해 가스를 전달하도록 구성되는, 현상 챔버.

청구항 28

제21항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 기관 지지대는 복수의 기관을 지지할 수 있는, 현상 챔버.

청구항 29

표면을 따라 물리적 패턴을 형성하기 위해 조사된 기관을 변환하는 방법으로서, 여기서 조사된 기관은 방사선으로 패턴화된 방사선 민감성 유기주석 조성물을 포함하고, 상기 방법은

탄소-금속 결합을 갖는 유기 금속 방사선 민감성 물질의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역에 의해 생성된 패턴이 있는 표면을 갖는 기관에 대한 노광후 베이킹(PEB)을 인클로저에서 수행하는 단계로서, 가열이 산소 공급원 분자를 포함하는 분위기 하에 약 0.1분 내지 약 30분 동안 60℃에서 약 250℃의 온도에서 약 200 Torr 이상의 압력에서 수행되는, 단계; 및

조사되지 않은 유기 금속 방사선 민감성 물질을 실질적으로 제거하고 물리적 패턴을 형성하기 위해 인클로저에 할로겐 기반 현상 가스를 도입함으로써 물리적 패턴을 현상하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, PEB는 공기를 포함하는 분위기 하에 수행되는, 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 수분 함량 및/또는 CO₂ 함량을 조절하기 위해 공기를 조절하는, 방법.

청구항 32

제29항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐 현상 가스는 인클로저를 약 -25℃ 내지 약 150℃의 온도로 조정된 후 인클로저에 도입되는, 방법.

청구항 33

제29항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서, 인클로저는 PEB 이후 및 할로겐 현상 가스 도입 전에 퍼징되지 않는, 방법.

청구항 34

제29항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서, 조사된 영역은 EUV 방사선과의 접촉을 통해 형성되는, 방법.

청구항 35

제29항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 유기 금속 방사선 민감성 물질은 식 $R\text{SnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 으로 나타내는 유기주석 산화물-수산화물 조성물을 포함하며, 여기서 $0 < x < 3$ 이고, R은 탄소-주석 결합을 형성하고, 1 내지 31개의 탄소 원자, 2차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 3 내지 31개의 탄소 원자, 3차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 4 내지 31개의 탄소 원자와, 선택적으로 불포화 또는 방향족 탄소 결합을 갖는 하이드로카빌 기인, 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 탄소-주석 결합은 방사선에 의해 절단되어 조사된 영역을 형성하는, 방법.

청구항 37

제29항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 현상은 약 -25°C 내지 약 250°C 의 온도에서 수행되는 현상 단계를 갖는 열 고정인, 방법.

청구항 38

제29항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 처리는 약 5 Torr 이상의 압력의 챔버에서 수행되는, 방법.

청구항 39

제29항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 할로겐 기반 현상제는 약 50 sccm 내지 약 5000 sccm의 유량으로 제공되는, 방법.

청구항 40

제29항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 가스는 불활성 가스를 제외하고 약 50 몰% 이상의 산소 공급원 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 41

제29항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 가스는 공기를 포함하는, 방법.

청구항 42

제29항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 가스는 불활성 가스 기여분을 제외하고 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 디할라이드를 포함하는, 방법.

청구항 43

제29항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물을 적어도 부분적으로 제거하기 위한 현상을 완료한 후 플라즈마 디스킹을 수행하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 44

표면을 따라 물리적 패턴을 형성하기 위해 조사된 기관을 변환하는 방법으로서, 여기서 조사된 기관은 방사선으로 패턴화된 방사선 민감성 유기주석 조성물을 포함하고, 상기 방법은

방사선에 노출되지 않은 유기 금속 방사선 민감성 재료를 실질적으로 제거하기 위해 인클로저에 할로겐 기반 현상 가스를 도입하고 물리적 패턴을 형성함으로써 물리적 패턴을 현상하는 단계;

기관에 물리적 패턴이 있는 기관을 산소 공급원 분자를 포함하는 분위기 하에 약 0.1분 내지 약 30분 동안 산화시켜 산화된 패턴화된 기관을 형성하는 단계; 및

산화된 패턴화된 기관을 할로겐 현상 가스와 접촉시켜 패턴 현상을 개선하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 45

제44항에 있어서, 가열은 60℃ 내지 약 250℃의 온도에서 약 200 Torr 이상의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 46

제42항 또는 제45항에 있어서, 산화 과정은 적어도 약 200 Torr의 압력 하에서 수행되는, 방법.

청구항 47

제44항 내지 제46항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 공급원 분자는 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 48

제44항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 중 분위기는 공기를 포함하는, 방법.

청구항 49

제44항 내지 제48항 중 어느 한 항에 있어서, 접촉 단계는 산화 분위기를 퍼징하지 않고 수행되는, 방법.

청구항 50

제44항 내지 제49항 중 어느 한 항에 있어서, 할로젠 현상 가스는 HF, HCl, HBr, HI, 아실 할라이드(COX_2), 카르보닐 할라이드($RCOX$) 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 여기서 X는 F, Cl, Br 또는 I이고 R은 탄소 원자가 1 내지 5개인 알킬기인, 방법.

청구항 51

제44항 내지 제50항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 공급원 화합물은 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , NO_2 , NO 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 52

제44항 내지 제51항 중 어느 한 항에 있어서, 현상 및 접촉은 약 -25℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행되는 열 공정인, 방법.

청구항 53

제44항 내지 제52항 중 어느 한 항에 있어서, 현상은 적어도 약 5 Torr의 압력에서 챔버에서 수행되는, 방법.

청구항 54

제44항 내지 제53항 중 어느 한 항에 있어서, 할로젠 현상 가스는 약 50 sccm 내지 약 5000 sccm의 유량으로 제공되는, 방법.

청구항 55

제44항 내지 제54항 중 어느 한 항에 있어서, 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물은 식 $R\text{SnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 으로 나타내는 조성물을 포함하며, 여기서 $0 < x < 3$ 이고, R은 탄소-주석 결합을 형성하고, 1 내지 31개의 탄소 원자, 2차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 3 내지 31개의 탄소 원자, 3차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 4 내지 31개의 탄소 원자와, 선택적으로 불포화 또는 방향족 탄소 결합을 갖는 하이드로카빌 기인, 방법.

청구항 56

제44항 내지 제55항 중 어느 한 항에 있어서, 할로젠 현상 가스는 불활성 가스 기여분을 제외하고 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 디할라이드를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2022년 6월 6일에 출원된 de Schepper 등의 "Oxidizing Process and Development of Organometallic Resist"라는 제목의 공동 계류 중인 가특허 출원 제63/349,187호에 대한 우선권을 주장하며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 할로겐화물 가스 현상제와 산소 함유 화합물을 사용하여 현상 중에 산화 환경을 제공하는 방사선 패턴 유기 금속 패턴 조성물의 건식 현상에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 건식 현상을 수행하는 장치에 관한 것이다. 본 발명의 추가 양태는 산소 풍부 분위기에서의 노광후 베이킹을 포함하는 조사후 공정 흐름에 관한 것으로, 상기 공정 이후 패턴화된 기관의 산화 분위기에서의 건식 현상이 진행된다.

배경 기술

[0005] 반도체 패턴닝에는 점점 더 작은 피처를 구현하기 위해 고성능 고해상도 포토레지스트가 필요하다. 반도체 소자의 제조에는 일반적으로 원하는 소자를 실현하기 위한 증착, 패턴닝, 및 에칭과 같은 여러 반복적인 처리 단계가 포함된다. 패턴닝은 일반적으로 리소그래피 공정을 사용하여 달성된다. 리소그래피에서는 방사선의 공중 패턴이 포토레지스트와 현상 공정을 통해 물리적 패턴으로 변환된다. 현상 공정에는 일반적으로 조사된 포토레지스트의 조사된 부분 또는 조사되지 않은 부분을 제거하는 과정이 포함된다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 양태는 할로겐화물 및 산화제를 포함하는 열 증기 공정을 통해 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 현상하는 방법에 관한 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 양태는 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 현상하기 위한 다단계 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 산화제를 포함하는 열 공정으로 금속 산화물 포토레지스트를 노출시키는 단계, 및 할로겐화물 조성물로 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 현상하는 단계를 포함한다.

[0008] 본 발명의 또 다른 양태는 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 현상하기 위한 다단계 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 열 공정에서 금속 산화물 포토레지스트를 할로겐화물 조성물에 노출시키고, 이어서 열 공정에서 금속 산화물 포토레지스트를 산화제에 노출시키고, 이 후 열 공정에서 금속 산화물 포토레지스트를 할로겐화물 조성물에 노출시키는 단계를 포함한다. 열처리 후 플라즈마 디스커밍(descumming) 공정을 수행할 수 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 양태는 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 현상하기 위한 다단계 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 할로겐화물을 포함하는 열 증기 공정으로 금속 산화물 포토레지스트를 현상하는 단계, 및 알코올, 에테르, 에스테르, 카르복실산 또는 케톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 액체 행굼/디스컴(descum) 조성물에 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 노출시키는 단계를 포함한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 양태는 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 현상하기 위한 다단계 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 할로겐화물을 포함하는 열 증기 공정으로 금속 산화물 포토레지스트를 현상하는 단계, 및 알코올, 에테르, 에스테르, 카르복실산 또는 케톤, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 기체 행굼/디스컴 조성물에 금속 산화물 포토레지스트 패턴을 노출시키는 단계를 포함한다.

[0011] 추가 양태에서, 본 발명은 잠상을 갖는 방사선으로 패턴화된 유기주석 조성물을 건식 현상하는 방법에 관한 것이다. 방사선 조사는 탄소-주석 결합을 절단하는 데 효과적일 수 있다. 상기 방법은 할로겐 기반 현상제 및 산소 공급원 화합물을 포함하는 가스로 구조를 현상하는 단계를 포함할 수 있다. 이 구조는 적어도 부분적으로 축합된 주석 산화물-수산화물을 갖는 영역 및 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물을 갖는 별도의 영역을 갖는 패턴이 있는 조성물의 층을 갖는 기관을 포함할 수 있으며, 접촉은 탄소-주석 결합을 갖는 유기주석 조성물을 적어도 부분적으로 제거하는 결과를 초래할 수 있다.

[0012] 추가적인 양태에서, 본 발명은

- [0013] 펌프와 적절한 압력 센서를 작동시켜 제어된 압력을 달성하도록 구성된 인클로저;
- [0014] 인클로저 내부의 기관 지지대;
- [0015] 기관 지지대에 장착된 기관에 에너지를 전달하도록 구성된 가열기, 냉각기 및/또는 플라즈마 공급원을 포함하는 현상 에너지 공급원;
- [0016] 유량 조절기를 통해 저장소로부터 인클로저 내로 할로겐화물 현상제 가스를 전달하도록 구성된 할로겐화물 현상제 공급원; 및
- [0017] 유량 조절기를 통해 저장소에서 인클로저 내로 산소 포함 화합물의 증기를 전달하도록 구성된 산소 화합물 공급원을 포함하는 현상 챔버에 관한 것이다.
- [0018] 다른 양태에서, 본 발명은 표면을 따라 물리적 패턴을 형성하기 위해 조사된 기관을 변환하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 인클로저에서 노광후 베이킹을 수행하고 패턴을 현상하는 단계를 포함한다. 노광후 베이킹(PEB)을 수행하는 것은 탄소-금속 결합을 갖는 유기 금속 방사선 민감성 물질의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역에 의해 생성된 패턴이 있는 표면을 갖는 기관이 필요하다. PEB를 수행하기 위해, 산소 공급원 분자를 포함하는 분위기 하에 약 0.1분 내지 약 30분 동안 60℃에서 약 250℃의 온도에서 약 200 Torr 이상의 압력에서 가열이 수행된다. 현상은 조사되지 않은 유기 금속 방사선 민감성 물질을 실질적으로 제거하고 물리적 패턴을 형성하기 위해 인클로저에 할로겐 기반 현상 가스를 도입하는 것을 포함한다.
- [0019] 일부 양태에서, 본 발명은 표면을 따라 물리적 패턴을 형성하기 위해 조사된 기관을 변환하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 물리적 패턴을 현상하는 단계, 기관에 물리적 패턴이 있는 기관을 산화시키는 단계, 및 산화된 패턴화된 기관을 할로겐 현상 가스와 접촉시켜 패턴 현상을 개선하는 단계를 포함한다. 물리적 패턴을 현상하는 것은 할로겐 현상 가스를 밀폐 공간에 도입하여 조사되지 않은 유기 금속 방사선 민감성 물질을 실질적으로 제거하고 물리적 패턴을 형성함으로써 수행할 수 있다. 기관에 물리적 패턴이 있는 기관을 산화시키는 단계는 산소 공급원 분자를 포함하는 분위기 하에 약 0.1분 내지 약 30분 동안 수행하여 산화된 패턴화된 기관을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 조사되지 않은 영역과 조사된 영역에서 구별된 조성을 갖는 패턴화된 유기주석 포토레지스트의 측면도를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 조사되지 않은 영역과 조사된 영역에서 할로겐화물(X) 화학종과 코팅 조성물 사이에서 발생하는 최적화된 반응을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 할로겐화물을 이용한 건식 현상으로 인해 발생하는 패턴과 일치 않는 잔류물을 보여주는 개략적인 측면도이다.
- 도 4는 조사되지 않은 영역과 조사된 영역에서 산화제의 존재 하의 할로겐화물 화학종과 코팅 조성물 사이에서 발생하는 최적화된 반응을 나타낸 개략적인 측면도이다.
- 도 5는 산화제를 사용하여 할로겐화물 화학종으로 건식 현상하여 얻은 패턴을 나타낸 개략적인 측면도이다.
- 도 6은 공정 챔버에 연결된 증기 전달 시스템이 있는 것을 나타낸 공정 시스템의 개략적 사시도이다.
- 도 7은 샤워헤드 증기 분배 장치를 갖는 공정 시스템의 개략적인 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 방사선 민감성 주석 기반 패터닝 조성물(이는 레지스트라고도 함) 내 잠상을 건식 현상하는 공정을 제시하는데, 이는 패턴 현상으로 인해 남아있는 잔류물을 줄이기 위해 산화 환경을 유지하는 것을 기반으로 더욱 효율적이고 효과적으로 설계되었다. 건식 현상은 산화 증기와 함께 할로겐화물 공여 증기를 사용하여 달성된다. 이 현상은 조사된 레지스트를 열 구동 공정에서 동시에 또는 순차적으로 제거될 수 있는 충분한 증기압을 갖는 생성물로 변환하는 것을 가능하게 한다. 또한, 할로겐화물 기반 열적 현상 동안 산화 가스를 사용하는 것에 추가적으로 또는 대안으로 별도의 산화 단계를 수행할 수 있다. 주석 기반 패터닝 조성물은 일반적으로 옥소-하이드록소 네트워크 내의 조사되지 않은 조성물에 적어도 하나의 방사선 민감성 탄소-주석 결합을 포함한다. 방사선을 흡수하면 탄소-주석 결합이 절단될 수 있다. 패턴 품질은 조사후 현상전 공정 및/또는 현상후 행균을 통해 더욱 개

선될 수 있다. 특히, 노광후 베이킹 단계는 건식 현상으로 이어질 수 있는 산화 분위기를 도입할 수 있으며, 이는 열 구동 건식 현상에 특히 편리할 수 있다. 패턴 형성의 이러한 개선은 극자외선(EUV) 포토리소그래피의 잠재력을 활용하는 데 특히 효과적일 수 있다.

[0022]

패터닝의 전반적인 목적은 패턴화된 방사선에 의해 형성된 잠상을 갖는 방사선 민감성 코팅이 있는 구조를 취하고 패턴에 따라 재료를 선택적으로 제거하여 물리적으로 패턴화된 구조를 형성하는 것이다. 재료를 선택적으로 제거하는 능력은 방사선의 잠상과 일치하는 재료의 대비에 달려 있으며, 현상 공정은 이러한 재료의 대비를 활용하여 선택적 제거를 수행한다. 현상 공정의 품질은 이미지의 대비, 현상 과정, 및 선명도에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, 대부분의 재료가 아니라면 전부 제거되어 물리적 패턴을 형성하는 1차 현상 단계가 하나 있다. 1차 현상 단계 전 및/또는 후에 현상 공정에 추가 단계가 추가될 수 있다. 예를 들어, 예비 단계 또는 단계들이 잠상이 있는 코팅 재료에 영향을 미쳐 대비를 높일 수 있다. 예를 들어, 후속 단계 또는 단계들에서 스킴을 제거하고/하거나 다른 방식으로 패턴 품질을 개선할 수 있다. 본 명세서에서의 주요 목적은 할로겐화물 기반 건식 현상 공정을 개선하는 것이다. 산화 증기 사용과 관련된 개선은 1차 현상 단계 및/또는 예비 단계(들) 및/또는 후속 단계(들)에 통합될 수 있다. 특히, 노광후(현상전) 베이킹 단계는 산화 분위기를 통합할 수 있으며, 이를 통해 할로겐화물 조성물을 갖는 현상 단계를 위한 패턴링 재료를 준비할 수 있다. 주석+4 할로겐화물은 일반적으로 주석+2 할로겐화물보다 휘발성이 더 높으므로 주석+4를 주석+2로 환원시키는 것을 피하고, 이에 따라 SnCl_2 와 같이 휘발성이 낮은 종이 형성될 가능성을 피하는 것이 바람직하다. 더욱이, Sn^{+2} 화합물을 산화시켜 Sn^{+4} 종을 형성하면, 처리 중에 주석+2 종의 불균형을 완화할 수 있으며, 이로 인해 주석 금속이 형성될 수 있다. 산화 환경에서 형성된 잔류물을 제거하기 위해 현상 후에 행굼 단계를 수행할 수 있다. 원하는 패턴 품질을 달성하기 위해 추가적인 또는 대안적인 예비 단계(들) 및/또는 후속 단계(들)를 사용할 수도 있다. 예를 들어, 할로겐화물 조성물을 이용한 제1 현상 후에 산화 환경 내에서 베이킹 단계를 수행하면 휘발되지 않은 Sn^{+2} 종을 할로겐화물 조성을 이용한 후속 현상 중에 더 잘 제거될 수 있는 Sn^{+4} 종으로 전환하는 데 바람직할 수 있다. 할로겐화물 기반 현상 단계 후, 산화 분위기에서 단계를 수행하여 형성된 임의의 주석+2를 주석+4로 다시 산화시킬 수 있다. 산화 단계에서는 열을 가할 수도 있고, 가하지 않을 수도 있다. 산화 단계 후, 또 다른 할로겐화물 기반 증기 현상 단계를 수행하여 주석+4 물질을, 예를 들어 SnX_4 를 형성하는 것을 통해 기화시킬 수 있으며, 여기서 X는 할로겐화물 원자이다. 원하는 경우, 다른 산화 단계와 다른 할로겐화물 기반 증기 현상 단계로 사이클을 반복할 수 있다. 별도의 산화 단계를 수행하는 경우 할로겐화물 기반 현상 단계 동안 산화 가스를 사용할 수도 있고 사용하지 않을 수도 있지만, 일반적으로 할로겐화물 기반 현상 단계 동안 산화 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0023]

최근, 금속 산화물 수산화물 재료가 매우 높은 해상도를 달성할 수 있는 효과적인 포토레지스트 조성물인 것으로 나타났다. 고해상도 패턴링을 가능하게 하기 위해, 이러한 금속 산화물 수산화물 재료는 얇은 코팅으로 침착되며 기존 폴리머 포토레지스트 재료와 관련하여 높은 예칭 대비를 가지고 있으며, 따라서 기본 기관으로 더욱 효율적인 패턴 전송이 가능하다. 예시적인 금속 산화물 수산화물 포토레지스트에는 Stowers 등의 "Patterned Inorganic Layers, Radiation Based Patterning Compositions And Corresponding Methods"라는 제목의 미국 특허 제9,176,377B2호 및 Stowers 등의 "Solution Processible Hardmasks for High Resolution Lithography"라는 제목의 미국 특허 제9,281,207B2호에 기술된 하프늄 및 지르코늄 산화물 수산화물이 포함되며, 상기 두 문헌은 본 명세서에 참조로 포함된다. 특히, 유기주석 산화물 수산화물 포토레지스트는 고해상도 및 고감도를 달성하는 것으로 나타났다. 유기주석 산화물 수산화물 포토레지스트에는 Meyers 등의 "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions"라는 제목의 미국 특허 제9,310,684B2호('684 특허), Meyers 등의 "Organometallic Solution Based High Resolution Patterning Compositions and Corresponding Methods"라는 제목의 미국 특허 제10,642,153호, 및 "Organotin Oxide Hydroxide Patterning Compositions, Precursors, and Patterning"라는 제목의 미국 특허 제10,228,618B2호('618 특허)에 기술된 유기주석 물질이 포함되며, 상기 문헌은 모두 본 명세서에 참조로 포함된다. 특히, 유기 금속 방사선 민감성 레지스트는 대략 식 $\text{R}_2\text{SnO}_{(2-z/2-x/2)}(\text{OH})_x$ 으로 나타내는 알킬 주석 산화물 수산화물과 같은 유기 주석 조성물을 기반으로 현상되었으며, 여기서 $0 < x < 3$, $0 < z \leq 2$, $x + z \leq 4$ 이고, R은 주석 원자와 탄소 결합을 형성하는 하이드로카빌 또는 유기 기이다. 이들 조성물의 특히 효과적인 형태는 상기 식에서 $z = 1$ 인 모노알킬주석 산화물 수산화물이다. 특히, R은 하나 이상의 탄소 원자가 O, N, Si, Ge, Sn, Te 및/또는 할로젠 원자를 함유하는 기, 또는 알킬 또는 페닐 또는 시아노기로 추가로 기능화된 사이클로알킬과 같은 하나 이상의 헤테로원자 작용기로 임의로 치환된 1 내지 31개의 탄소 원자를 갖는 포이머티일 수 있다. 일부 실시형태에서, R은 ≤ 10 개의 탄소 원자를 포함할 수 있으며, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, t-부틸, 이소부틸 또는 t-아밀일 수

있다. R 기는 선형, 분지형(즉, 금속 결합 탄소 원자에서 2차 또는 3차) 또는 고리형 하이드로카빌 기일 수 있다. 각각의 R 기는 개별적으로 일반적으로 1 내지 31개의 탄소 원자, 2차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 3 내지 31개의 탄소 원자, 3차 결합 탄소 원자를 갖는 기의 경우에는 4 내지 31개의 탄소 원자와, 선택적으로 불포화 또는 방향족 탄소 결합을 갖는다. 특히, 분지형 알킬 리간드는 일부 패터닝 조성물에 바람직할 수 있다. 옥소-하이드록소 코팅 물질의 형성은 $R\text{SnL}_3$ 와 같은 가수분해가능한 결합을 갖는 주석 조성물의 침착을 포함할 수 있으며, 여기서 L은 가수분해가능한 리간드, 예를 들어 알콕사이드, 디알킬 아민, 아세틸라이드 또는 기타 적합한 가수분해가능한 리간드이다. 가수분해가능한 리간드는 코팅의 침착 중 및/또는 침착 후 코팅 내에서 가수분해되어 옥소-하이드록소 네트워크를 형성할 수 있으며 즉, 침착 후 가수분해가 완료될 수 있다. 출원인은 다양한 헤테로 원자와 C-Sn 결합과 함께 다양한 R 기를 갖는 광범위한 패터닝 조성물을 효율적이고 효과적으로 형성하는 방법론을 개발하였으며, 이는 Edson 등의 "Methods to Produce Organotin Compositions With Convenient Ligand Providing Reactants"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2022/00064192호에 추가로 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0024] 이론에 얽매고 싶지는 않지만 EUV 광자, UV 광자, 이온빔과 같은 이온화 방사선에 노출되는 동안 Sn-C 결합이 절단된다고 생각된다. 이러한 절단으로 인해 알킬기가 휘발되고, 만족스럽지 못한 배위수를 가진 반응성이 높은 Sn 부위가 생성될 수 있다. 결합 절단의 구체적인 메커니즘을 밝혀낼 수 있는 직접적인 측정 방법은 알려져 있지 않지만, 그 메커니즘을 추측할 수는 있다. 절단 메커니즘은 R-리간드의 구성에 따라 달라질 수 있다. Sn-C 결합이 절단됨에 따라, 코팅의 다른 부분과 반응하고/하거나 가공 환경에 존재하는 물질, 예를 들어 물과 반응하여 Sn 부위들 간의 가교 및/또는 축합으로 인해 밀도가 높아질 수 있다. 이와 같이, 코팅에 방사선 패턴을 조사하면 코팅의 밀도에 상응하는 패턴이 있는 잠상이 생성되는데, 조사된 영역은 일반적으로 조사되지 않은 영역보다 밀도가 높다. 일반적인 EUV 리소그래피 공정에서는 EUV 방사선에 노출된 후 코팅을 주변 공기에 노출시키며, 이때 코팅의 조사된 영역 내에서 물, O_2 및/또는 CO_2 와의 추가 반응이 일어나 축합된 네트워크가 형성되고, 그로 인해 조사된 영역과 조사되지 않은 영역 사이에 상당한 화학적 대비가 생성된다. 노출 후 가열 단계를 거치면 축합 과정이 용이해지고, 더 낮은 방사선량에서도 원하는 수준의 축합이 가능해진다.

[0025] 화학적 대비의 물리적 이미지를 실현하기 위해, 포토레지스트는 전형적으로 조사되지 않은 물질을 선택적으로 제거하는 네거티브 톤 공정, 또는 조사된 물질을 선택적으로 제거하는 포지티브 톤 공정으로 현상된다. 유기주석 포토레지스트는 두 가지 톤으로 모두 작동할 수 있으나, 처리를 최적화하면 특정 리간드를 선택하여 특정 톤으로 유리하게 현상할 수 있다. 유기주석 산화물 수산화물 코팅의 조사된 영역은 일반적으로 친수성이므로 수성 산 또는 염기에 용해될 수 있고 유기 용매에는 용해되지 않으며, 반대로, 조사되지 않은 영역은 일반적으로 소수성이므로 유기 용매에 용해될 수 있고 수성 산 또는 염기에는 용해되지 않는다. 이러한 유기주석 산화물 포토레지스트에 유용한 일부 현상제 조성물은 Jiang 등의 "Organometallic Photoresist Developer Compositions and Processing Methods"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2020/0326627호(이하 '627 출원)에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다. 본 명세서에서의 건식 현상 처리 공정은 특히 네거티브 톤 처리에 관한 것이다.

[0026] 처리를 수행하기 위해, 현상은 건식 현상이라고도 하는 증기 공정을 사용하여 수행될 수 있으며, 여기서 포토레지스트 코팅은 흐르는 증기나 기체 현상제 조성물에 노출되어 원치 않는 물질을 제거하고 물리적인 패턴을 형성한다. 건식 현상 공정의 몇 가지 예는 Voloskiy 등의 "Dry development of resists"라는 제목의 PCT 공개 번호 제2020/132281 A1호, 및 Tan 등의 "Photoresist Development With Halide Chemistries"라는 제목의 PCT 특허 출원 번호: PCT/US2020/039615호(이하 '615 출원)에 기술되어 있으며, 상기 두 문헌은 본 명세서에 참조로 포함된다. 이러한 건식 현상 방법은 일반적으로 할로젠화물 화학물질을 사용하는 증기 현상제 조성물을 포함한다. 이러한 건식 현상 공정에서는 조사된 기판을 플라즈마나 열 공정에 노출시키고, HBr , HCl , BCl_3 등과 같은 할로젠화물(F , Cl , Br , I)을 함유하는 작은 분자를 포함하는 할로젠화물 증기를 흐르게 하여 현상을 달성할 수 있다. 일부 경우에는 건식 현상이 습식 현상에 비해 패턴 붕괴 감소, 현상제 구성(증기 및/또는 플라즈마 가스)에 대한 정밀한 제어 등 장점을 제공할 수 있다. 본 명세서에 기술된 공정 대안은 스킴 형성을 줄이는 데 중점을 두고 있으며, 여기서 스킴이란 제거하려고 했던 잠상 부분이나 인접 가장자리에 남아 있는 잔류물을 말한다.

[0027] 본 명세서에는 산화제를 사용하여 패턴화된 유기주석 코팅의 현상을 개선하는 유기주석 포토레지스트 코팅의 개선된 건식 현상 방법이 기술된다. 이론에 얽매고 싶지는 않지만, 할로젠화물은 코팅의 Sn 원자와 결합하여 휘발성 $R_n\text{SnX}_{4-n}$ (X = 할로젠화물, $n = 0, 1$ 또는 2) 화학종을 형성하여 유기주석 물질과 상호작용하는 것으로 생

각되며, 이러한 화학종은 이후 증발 등을 통해 기관에서 제거된다. 일반적으로, 조사되지 않은 영역은 조사된 영역보다 밀도가 낮기 때문에 할로겐화물 현상제로 더 쉽게 제거할 수 있다. 그러나, 일부 유기주석 조성물의 경우 할로겐화로 인해 생성된 생성물은 불안정할 수 있으며 원위치에서 및/또는 휘발 및/또는 제거되기 전에 분해되어 기관 상에 SnCl_2 또는 SnBr_2 와 같은 원치 않는 비휘발성 및/또는 비용해성 잔류물을 남길 수 있다는 점이 인식되었다. 예를 들어, 문헌[Hanssgen, D., Puff, H., and Beckerman, N. in *J. Organomet. Chem.* 1985, 293, 191]에서 극저온 이상에서 tert-부틸주석 트리클로라이드($(\text{CH}_3)_3\text{CSnCl}_3$)가 SnCl_2 와 tert-부틸 클로라이드로 빠르게 분해되는 것이 기술되었다. 분해 반응은 $\text{Sn}+4$ 가 $\text{Sn}+2$ 로 환원되는 것을 포함한다. Hanssgen 등은 tert-부틸주석 트리브로마이드 또는 tert-부틸주석 트리요오다이드의 안정성에 대해 설명하지 않았지만, 이러한 트리브로마이드 및 트리요오다이드 조성물에서도 트리클로라이드 조성물에서와 마찬가지로 유사한 분해 반응이 일어날 수 있을 것으로 예상된다. 주석+2 할라이드는 본 명세서에 기술된 공정 조건에서 휘발성이 없다. 따라서 유기주석 코팅 내에서 산화를 유도하고/하거나 산화된 Sn 원자(+4 산화수)를 유지함으로써 현상 공정에서 SnX_2 (여기서 X는 할로겐화물임) 또는 기타 $\text{Sn}+2$ 종의 형성을 방해하는 것이 바람직할 수 있다. 패턴 대비의 지속적인 활용을 위해 주석의 산화 상태를 +4로 유지하는 것이 특히 바람직할 수 있다. 현상 중에 산화 가스를 사용하여 주석의 산화 상태를 +4로 유지하는 것이 바람직할 수 있지만, 할로겐화물 기반 현상 단계 중에 분위기에 산화 가스가 포함되는지 여부에 상관 없이, 할로겐화물 기반 열적 현상 후 및 후속 할로겐화물 기반 열적 현상 전에 별도의 열 산화 단계를 사용할 수 있다. 산화 단계 및 이어서 할로겐화물 기반 열적 현상의 사용을 반복하면 추가적인 현상 주기를 가질 수 있다. 산화제를 노광후(현상전) 베이킹 단계에 포함시켜 할로겐화물 기반 열 현상 단계 전에 재료를 산화된 환경에 둘 수 있다.

[0028] 상기에서 기술한 바와 같이, 일부 실시형태에서는 전체 현상 공정이 여러 단계로 구성될 수 있다. 이러한 처리에는 대부분의 대상 물질이 제거되는 1차 현상 단계가 포함될 수 있다. 본 명세서에서 주로 관심을 두는 공정의 1차 현상 단계는 증기 반응물과 증기 부산물을 포함하고 제거하는 건식 공정이다. 반응성 가스를 사용하는 현상 전 단계를 사용하여 현상 공정을 개선할 수 있다. 특히, 노광후 베이킹의 적용은 현상전 단계의 맥락에서 기술되었다. 현상후 단계 또는 단계(들)은 현상된 패턴을 개선하는 데 사용될 수 있으며, 현상후 단계는 건식 또는 습식, 즉 용액 기반일 수 있다. 현상후 디스커밍 단계로서 플라즈마 에칭에 대해 더 자세히 설명한다. 패턴화된 구조를 달성하기 위한 전반적인 현상 공정은 각 단계 간의 상호 작용과 1차 현상 단계의 개선을 통해서 개선될 수 있다.

[0029] 코팅의 제조:

[0030] 유기주석 포토레지스트 조성물은 방사선 패턴닝, 특히 EUV 패턴닝에 효과적으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 기관에 방사선 패턴화가능 코팅을 형성하기 위해 적합한 침착 공정이 모두 사용될 수 있다. 적합한 침착 공정으로는 예를 들어 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 딥 코팅, 나이프 엣지 코팅, 잉크젯 인쇄 및 스크린 인쇄와 같은 인쇄 등과 같은 용액 침착 기술을 포함할 수 있다. 방사선 패턴화가능 유기주석 코팅의 제조는 상기에 인용된 '684 및 '618 특허에 기술되어 있다.

[0031] 일부 실시형태에서, 방사선 패턴화가능 유기주석 코팅은 기상 증착법을 통해 형성될 수 있다. 기상 증착법에는 일반적으로 화학 기상 증착(CVD), 물리 기상 증착(PVD), 원자층 증착(ALD) 및 이들의 변형 방법이 포함된다. 전형적인 기상 증착 공정에서, 유기주석 조성물은 H_2O , O_2 , H_2O_2 , O_3 , CH_3OH , HCOOH , CH_3COOH 등과 같은 소분자 기체상 시약과 반응할 수 있으며, 이는 방사선 민감성 유기주석 산화물 및 산화물 수산화물 코팅을 생성하기 위한 O 및 H 공급원으로 사용된다. 방사선 패턴화가능 유기주석 코팅의 기상 침착은 상기에 인용된 '618 특허, 및 Wu 등의 "Methods for Making EUV Patternable Hard Masks"라는 제목의 공개된 PCT 출원 WO 2019/217749호에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다. 방사선 민감성 유기주석 코팅은 일반적으로 휘발성 유기주석 전구체 RSnL_3 와 작은 기체상 분자를 반응시켜 달성될 수 있다. 이러한 반응에는 Sn-C 결합을 실질적으로 그대로 유지하면서 가수분해가능한 리간드를 가수분해하기 위한 유기주석 전구체의 가수분해/축합이 포함될 수 있다.

[0032] 일반적으로 방사선 기반 패턴닝을 위한 대표적인 공정 개요와 관련하여, 예를 들어 극자외선(EUV) 리소그래피 공정에서, 포토레지스트 재료를 기관에 박막으로 침착 또는 코팅하고, 노광전 베이킹하고, 방사선 패턴으로 노광시켜 잠상을 생성하고, 노광후 베이킹한 후, 용액("습식") 공정 또는 열 및/또는 플라즈마 공정("건식") 공정을 통해 현상하여 레지스트의 현상된 패턴을 생성한다. 원하는 경우 단계를 줄일 수 있으며, 추가 단계를 사용하여 현상을 위한 잠상이 있는 코팅을 제조하고/하거나 패턴 충실도를 개선하기 위해 잔류물을 제거할 수 있다. 본 명세서에서 특히 관심 있는 처리에는 건식 현상 단계가 포함되지만, 일부 실시형태에서는 건식 현상 공정이

초기 습식 현상 및/또는 후속 습식 행균 단계와 결합될 수 있다.

- [0033] 방사선 패턴화가능 코팅의 선택된 두께는 원하는 공정에 따라 달라질 수 있다. 단일 패터닝 EUV 리소그래피에 사용할 경우, 코팅 두께는 일반적으로 결함이 적고 패터닝이 재현 가능한 패턴을 생성하도록 선택된다. 일부 실시형태에서, 적합한 코팅 두께는 약 1 nm 내지 약 100 nm일 수 있고, 추가 구현예에서는 약 1.5 nm 내지 50 nm, 추가 구현예에서는 약 2 nm 내지 25 nm일 수 있다. 당업자라면 코팅 두께의 추가 범위가 고려될 수 있으며 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 이해할 것이다. 기상 침착 기술을 사용하여 제조된 방사선 패턴화가능 코팅의 코팅 두께는 일반적으로 반응 시간이나 공정 주기를 적절히 선택하여 제어할 수 있다. 용액 침착 코팅의 코팅 두께는 점도, 용액 로드량 및 습식 코팅 두께를 기준으로 선택할 수 있다.
- [0034] 기판은 일반적으로 코팅 재료가 침착될 수 있는 표면을 제공하며 표면이 가장 위의 층과 관련된 여러 층을 포함할 수 있다. 기판은 특별히 제한되지 않으며, 실리콘, 실리카, 세라믹, 반도체 웨이퍼, 폴리머 재료와 같은 다른 무기 재료와 같은 합리적인 재료를 포함할 수 있다.
- [0035] 방사선 패턴화가능 코팅을 침착하고 형성한 후, 방사선으로 노광시키기 전에 추가 처리가 이루어질 수 있다. 일부 구현예에서, 코팅을 약 30℃ 내지 300℃로 가열할 수 있고, 추가 구현예에서는 약 50℃ 내지 200℃로 가열할 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 80℃ 내지 150℃로 가열할 수 있다. 가열은 일부 구현예에서는 약 10초 내지 약 10분 동안, 추가 구현예에서는 약 20초 내지 약 5분 동안, 추가 구현예에서는 약 30초 내지 약 4분 동안 수행될 수 있다. 상기에 명시된 범위 내에서 온도와 가열 시간에 대한 추가 범위가 고려되고 구상된다.
- [0036] 패터닝 및 현상:
- [0037] 방사선은 일반적으로 마스크를 통해 코팅된 기판에 지향되거나 방사선 빔은 기판 전체에 걸쳐 제어가능하게 조사될 수 있다. 일반적으로, 방사선은 전자기파, 전자빔(베타선) 또는 기타 적합한 방사선을 포함할 수 있다. 일반적으로, 전자기파는 가시광선, 자외선, X선 등 원하는 파장이나 파장 범위를 가질 수 있다. 복사 패턴에 대해 달성가능한 해상도는 일반적으로 방사선 파장에 따라 달라지며, 더 짧은 파장의 방사선을 사용하면 일반적으로 더 높은 해상도의 패턴을 달성할 수 있다. 따라서, 특히 고해상도의 패턴을 얻으려면 자외선, X선 방사선 또는 전자빔을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0038] 참고로 본 명세서에 포함된 국제 표준 ISO 21348(2007)에 따라 자외선은 파장이 100 nm 이상 400 nm 미만 사이로 확장된다. 불화크립톤 레이저는 248 nm 자외선의 공급원으로서 사용될 수 있다. 자외선 범위는 공인된 표준에 따라 여러 가지 방법으로 세분될 수 있는데, 예를 들어 10 nm 이상 121 nm 미만은 극자외선(EUV)이고, 122 nm 이상 200 nm 미만은 원자외선(FUV)이다. 불화아르곤 레이저의 193 nm 선은 FUV의 방사선원으로 사용될 수 있다. 13.5 nm의 EUV 광선은 리소그래피에 사용되었으며, 이 광선은 고에너지 레이저나 방전 필스를 사용하여 여기된 Xe 또는 Sn 플라즈마 공급원에서 생성된다. 연성 X선은 0.1 nm 이상 내지 10 nm 미만으로 정의할 수 있다.
- [0039] 코팅 물질의 설계에 따라, 축합된 코팅 물질이 있는 조사된 영역과 실질적으로 손상되지 않은 Sn-C 결합이 있는 조사되지 않은 코팅 물질 사이에 물질 특성의 큰 대비가 있을 수 있다. 조사후 열처리가 사용되는 구현예의 경우, 조사후 열처리는 약 45℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행될 수 있고, 추가 구현예에서는 약 50℃ 내지 약 190℃, 또 다른 구현예에서는 약 60℃ 내지 약 175℃의 온도에서 수행될 수 있다. 노광후 가열은 일반적으로 적어도 약 0.1분 동안 수행할 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 0.5분 내지 약 30분 동안 수행할 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 0.75분 내지 약 10분 동안 수행할 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 조사후 가열 온도 및 시간의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 다음 섹션에서 기술하는 바와 같이, 물질 특성의 높은 대비는 패턴 현상 후 매끄러운 모서리를 가진 고해상도 선을 형성하는 것을 더욱 용이하게 한다.
- [0040] 일반적으로, 노광후 가열 단계는 R 기의 절단을 더욱 촉진하고 패턴 대비를 개선하는 데 중요할 수 있다. 출원인은 조사 이후 지연(노광후 지연 - PED)과 열처리 및 현상을 수행하기 전 지연이 패터닝 결과를 개선할 수 있다는 것을 발견했다. 지연의 휴식 시간은 적어도 약 20분, 추가 구현예에서는 적어도 약 25분, 다른 구현예에서는 약 30분 내지 약 3일일 수 있다. PED는 약 200 Torr 이상의 압력에서, 예를 들어 불활성 가스, 산소, 공기 또는 CO₂로 강화된 공기(이때의 분압은 450 ppm 이상일 수 있음) 및/또는 일관된 공정 결과를 위해 수분 함량이 목표 값으로 조정된 공기와 같은 변형된 공기의 분위기 이상의 압력에서 수행될 수 있다. PED는 실온 또는 40℃에서 약 130℃의 온도에서 수행될 수 있다. 당업자라면 상기 명시적 범위 내에서 PED 매개변수의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. PED의 사용은 Telecky 등의 "Process Environment for Inorganic Resist Patterning"라는 제목의 공개된 미국 특허 출원 제2021/0271170A호(이하 '170 출원)에

자세히 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다.

- [0041] 노광후 베이크는 다양한 분위기에서 수행될 수 있다. '170 출원에서는 노광후 처리가 적어도 200 Torr의 압력에서 이루어지는 것이 바람직하다는 것을 발견했다. PEB(노광후 베이크) 중의 분위기는 다양한 분위기로 효과적으로 수행될 수 있다. '170 출원에서 제시된 바와 같이, CO₂ 농도가 비교적 적당히 증가하면 패터닝의 임계 치수가 바람직하게도 증가하여 표적 해상도에 더 낮은 선량을 사용할 수 있음을 시사한다. '170 출원에서 사용된 공기는 건조되지 않았기 때문에 수증기가 포함되어 있었다. 현재의 건식(가스 기반이며 수증기가 없는 것은 아님) 패터닝의 맥락에서, PEB에 사용되는 분위기는 O₂, O₃, H₂O, H₂O₂, NO, NO₂ 및/또는 CO₂와 같은 원하는 증기 종에 대한 현상전 노출과 같을 수 있다. 이들 화학종 중 일부는 레지스트 재료와 회합된 상태로 남아 있거나 후속 현상 단계를 위해 레지스트 재료를 변형했을 가능성이 있다. 주석+4 이온은 최대 6개의 리간드를 받아들일 수 있으므로, 특정 조건 하에서 완전히 축합되지 않은 물질에는 약하게 결합된 중성 리간드가 더 많이 존재할 수 있다. 특히, 산화 환경을 조성하는 화학종은 건식 현상 단계에 영향을 미칠 수 있다.
- [0042] 열 현상 후 산화 단계는 PEB 단계와 유사하게 진행될 수 있다. 산화 단계에는 가열이 포함될 수도 있고 포함되지 않을 수도 있다. 산화 단계 동안 분위기는 일반적으로 O₂, O₃, H₂O, H₂O₂, NO, 및/또는 NO₂를 포함한다. 분위기는 PEB에 대해 기술한 대로 공기 및/또는 불활성 가스를 포함할 수 있으며, 압력 범위와 시간은 본 명세서에도 동일하게 적용된다.
- [0043] 현상은 노광후 베이크 후에 수행할 수 있다. 노광후 베이크 중의 분위기가 기상 현상 단계의 배경 분위기와 동일하거나 유사하게 선택되는 한, 현상은 PEB로부터 비교적 직접적으로 진행될 수 있으며, PEB는 적어도 기관을 원하는 가스에 사전 노출시키는 작업의 일부로 간주될 수 있다. 가스 구동 현상 단계의 맥락에서, 배경 분위기는 할로겐화물 현상제 외에 분위기 중에 존재하는 추가적인 가스 성분을 지칭한다. 압력이 변하면 펌핑 속도 및/또는 유량도 이에 따라 조절될 수 있다. PEB 처리는 건식 현상에 필요한 분위기와 상이한 조사된 물질의 축합을 개선하도록 선택된 분위기에서 수행할 수 있으며, 이 경우 웨이퍼를 둘러싼 분위기를 적절히 바꿀 수 있으며, 웨이퍼가 변화된 분위기와 평형을 이루도록 하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0044] PEB가 기관을 현상하기 위해 설계된 정도와 관계없이, 건식 현상 공정은 챔버 분위기의 조성, 챔버 압력, 유량 및 온도를 포함하는 매개변수에 의해 특징지어질 수 있다. 조성과 관련하여, 일부 구현예에서, 챔버 분위기는 할로겐화물 현상제, 산화 가스 및 선택적인 추가 가스를 포함한다. 할로겐화물 기반 현상이 별도의 산화 단계와 결합되는 경우, 챔버 분위기는 할로겐화물 현상제와 선택적으로 디할로겐화물 및 불활성 가스와 같은 추가 가스를 포함할 수 있지만, 산화 가스는 여전히 현상 단계에 포함될 수 있다. 적합한 할로겐화물 현상제로는 예를 들어 HF, HCl, HBr, HI, BCl₃ 등이 포함된다. CH₃OCl과 같은 아실 할라이드(RCOX)와 COF₂ 및 COCl₂와 같은 카르보닐 할라이드(COX₂)는 물과 반응하여 상응하는 수소 할라이드를 형성하며, X가 F, Cl, Br 또는 I이고 R이 탄소 원자가 1 내지 5개인 알킬기인 적절한 할로겐화물 현상제가 된다. 일반적으로, 할로겐화물 현상제 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다. 할로겐화물 현상제를 챔버에 넣어 가스의 원하는 분압을 확립할 수 있으며, 이 분압은 총 압력 및 다른 가스 성분과 무관하다고 볼 수 있다. 할로겐화물 현상제의 분압은 약 50 밀리토르(mT) 내지 약 25 Torr일 수 있고, 다른 구현예에서는 약 100 mT 내지 약 15 Torr일 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 100 mT 내지 약 10 Torr일 수 있다. 할로겐화물 현상제의 유량은 챔버 분위기의 회전율과 챔버 크기에 따라 달라질 수 있으며, 처리를 위해서는 적어도 약 10 sccm(분당 표준 입방 센티미터)일 수 있고, 일부 구현예에서는 약 50 sccm 내지 약 10,000 sccm, 추가 구현예에서는 약 100 sccm 내지 약 2500 sccm일 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 할로겐화물 현상제 매개변수의 추가 범위가 고려되고 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 현상 공정의 다른 가스 구성 요소에 적합한 매개변수는 아래와 같다.
- [0045] 도 1을 참조하면, 현상 이전의 기판(102) 상의 패터화된 유기주석 레지스트(104)의 측면도가 개략적으로 도시되어 있으며, 여기서 조사되지 않은 영역(106)은 대부분 식 $R\text{SnO}_{1.5-x/2}(\text{OH})_x$ 로 나타내는 유기주석 산화물 수산화물 조성물이며, 여기서 $0 < x < 3$ 이다. 유기주석 산화물 수산화물 조성물은 일반적으로 Sn-C 결합을 갖는 알킬 리간드를 포함하며, 여기서 Sn 원자는 Sn-O 및/또는 Sn-OH 결합의 네트워크에 통합되어 산화물 수산화물 네트워크를 형성한다. 조사된 영역(108)은 탄소가 크게 부족(즉, Sn-C 결합의 농도가 낮음)하고 일반적으로 조사되지 않은 영역보다 밀도가 더 높고(즉, Sn-O-Sn 결합의 농도가 높음) 일반적으로 식 $R_z\text{SnO}_{(2-(z/2)-(x'/2))}(\text{OH})_{x'}$ 로 나타내며, 여기서 $0 < x' < 4$ 이고 z 는 일반적으로 1보다 상당히 작으며, 즉 R과 Sn의 비율이 1보다 작다. 유기주석 물질에 방사선을 조사하면 Sn-C가 절단되고, 조사된 영역의 정확한 조성은 전달되는 방사선의 양과 이후 필름 처리 과정에 따라 달라질 수 있다는 점을 이해해야 한다. 예를 들어, 추가적인 가열(예: 노광후 베이크) 또는 추

가적인 방사선 노출(예: EUV 또는 UV 플러드 노출)은 조사된 재료와 조사되지 않은 재료 모두의 구성에 영향을 미칠 수 있다. 어떤 경우든, 조사되지 않은 영역은 일반적으로 조사된 영역보다 밀도가 낮고 탄소가 더 풍부하다. 당업자라면 상기의 조사된 영역과 조사되지 않은 영역에 대한 화학식이 교육적 목적으로 일반화한 것이며, 널리 퍼져 있는 사소한 오염 물질로 인한 근사치를 무시하더라도 3차원 재료의 전체 복잡성을 엄격하게 나타내기 위한 것이 아니라는 것을 알 것이며, 출원인은 이러한 오염 물질을 낮은 수준으로 줄이는 데 성공했다.

[0046] 이제 도 2를 참조하면, 포토레지스트의 각 영역에 대한 할로겐화물 현상제(예: HBr , BCl_3)와의 반응이 제시된다. 일반적으로 밀도가 높은 Sn-O-Sn 과 Sn-OH 네트워크를 포함하는 조사된 영역의 경우, 할로겐화물 X 와 반응하여 휘발성 SnX_4 를 형성할 수 있다. 그러나, 일반적으로 조사된 영역보다 밀도가 훨씬 낮은(즉, Sn-O-Sn 결합의 농도가 낮은) 조사되지 않은 영역은 할로겐화물과 빠르게 반응하여 RSnX_3 와 같은 할로겐화된 유기주석 종을 형성할 수 있다. 조사되지 않은 영역의 밀도가 낮기 때문에, 조사되지 않은 영역에서의 반응이 훨씬 더 빠르게 일어나고 R 리간드를 유지하면 할로겐화된 생성물의 휘발성에 영향을 줄 수 있다. 일부 R 기의 경우, RSnX_3 의 불안정성으로 인해 휘발성 RX 와 비휘발성 SnX_2 생성물로의 빠른 분해/불균형화가 발생할 수 있다. RSnX_3 이외의 불안정한 할로겐화된 유기주석 종이 할로겐화물 증기에 노출되는 동안 생성될 수 있으며, 당업자는 이러한 불안정성이 바람직하지 않은 부산물(예: SnX_2)의 형성으로 이어질 수 있다는 것을 알 것이다. 비휘발성 금속 종은 현상 공정의 마지막 부분에서 스크럼을 생성할 수 있다.

[0047] 이제 도 3을 참조하면, 할로겐화물 조성물을 사용하여 현상을 수행한 후 현상후 패턴의 측면도가 제시된다. 조사된 영역은 본질적으로 손상되지 않았으며 현상 후에도 기판에 남아 있는 반면, 조사되지 않은 영역은 할로겐화물 현상제 조성과의 비휘발성 반응 생성물을 포함하는 바람직하지 않은 잔류물을 제외하고는 대부분 제거되었다.

[0048] 도 4 및 5를 참조하면, 산화제의 전달로 인한 개선이 유사한 도 2와 3과 비교하여 개략적으로 제시되어 있다. 본 명세서에 기술한 바와 같이 산화제를 전달하면 주석+4를 주석+2로 환원하는 것을 포함하여 SnX_2 와 같은 비휘발성 물질의 형성을 줄이거나 없앨 수 있다. 바람직하지 않은 부산물의 형성을 줄임으로써 원하는 휘발성 생성물의 수율을 높일 수 있다. 따라서, 도 4는 SnX_2 부산물의 형성을 피하기 위해 산화제가 존재하는 경우의 반응을 보여준다. 산화성 가스가 있으면 할로겐화 반응이 느려질 수 있지만, 가스 농도 비율을 조절하여 할로겐화 반응이 적절한 속도로 진행되도록 할 수 있다. 결과적으로 더욱 깨끗하게 현상된 구조는 도 5에 개략적으로 제시된다.

[0049] 일부 구현예에서, 본 발명은 할로겐화물 증기를 이용한 유기주석 코팅의 현상 중 비휘발성 잔류물의 형성을 완화할 수 있는 방법 및 조성물을 기술한다. 본 명세서에 기술된 바와 같이, 현상 공정에 산화제를 도입하면 할로겐화물 조성물의 현상성이 향상될 수 있다. 일부 구현예에서, 현상제 분위기는 할로겐화물 조성물을 갖는 산화제 혼합물을 포함할 수 있다. 현상제 분위기에는 챔버 내의 전반적인 압력을 유지하는 데 사용할 수 있는 불활성 가스가 추가로 포함될 수 있다. 일부 구현예에서, 산화제는 전체 혼합물의 적어도 1 몰%를 차지할 수 있고, 일부 구현예에서 산화제는 전체 혼합물의 적어도 20 몰%를 차지할 수 있고, 추가 구현예에서 산화제는 전체 혼합물의 약 50 몰% 내지 약 99 몰%를 차지할 수 있고, 추가 구현예에서 산화제는 전체 혼합물의 약 75 몰% 내지 약 90 몰%를 차지할 수 있다. 상기 양은 코팅의 특성, 및 할로겐화제와 산화제의 강도에 따라 달라질 수 있다. O_3 또는 H_2O_2 와 같은 비교적 강한 산화제를 사용하는 경우, 현상 분위기는 약 1 몰% 내지 약 15 몰%의 산화제를 가질 수 있다. 일부 구현예에서는 약 1 몰% 내지 약 12 몰%, 추가 구현예에서는 약 2 몰% 내지 약 10 몰%의 산화제를 가질 수 있다. O_2 또는 H_2O 와 같은 비교적 약한 산화제의 경우, 현상 조성물은 약 10 몰% 내지 약 99 몰%의 산화제를 가질 수 있고, 다른 구현예에서는 약 15 몰% 내지 약 95몰%의 산화제, 다른 구현예에서는 약 50 몰% 내지 약 90 몰%의 산화제를 가질 수 있으며, 이러한 범위와 하위 범위와 상위 범위의 다양한 조합으로 형성된 범위도 가질 수 있다. 일반적으로 공정 챔버 내 산화제의 유량은 할로겐화물 현상제에 상응하며 그 결과 챔버 내 가스 종류의 원하는 비율을 얻는다. 따라서, 산화제의 유량은 약 1 sccm 내지 약 100,000 sccm의 넓은 범위를 가질 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 10 sccm 내지 약 25,000 sccm일 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 산화 가스 매개변수의 추가 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다.

[0050] 또한, 다른 할로겐화물 공급원을 제공하기 위해, 현상제 분위기에 선택적으로 디할라이드, F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 현상 분위기는 존재하는 경우 약 0.5 몰% 내지 약 15 몰%의 디할라이드를 포함할 수 있고, 추가 구현예에서는 약 1 몰% 내지 약 10 몰%의 디할라이드를 포함할 수

있으며, 불활성 가스 기여는 계산에 넣지 않았다. 디할라이드의 유량은 보조 화합물의 몰 백분율을 기준으로 할로겐화물 현상제와 산화 가스의 총 유량에 비례하도록 설정할 수 있다. 불활성 가스를 조절제로 제공할 수 있고/있거나 활성 화합물의 양을 반드시 늘리지 않고도 압력을 원하는 값으로 유지할 수 있다. 불활성 가스의 흐름은 목표 챔버 압력에 따라 달라질 수 있지만, 약 10 sccm 내지 약 200,000 sccm일 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 50 sccm 내지 약 100,000 sccm일 수 있다. 일부 구현예에서, 할로겐화물 현상제는 현상을 수행하기 위해 공기와 혼합될 수 있으며, 공기는 추가 산화 화합물로 보충되거나 보충되지 않을 수 있고/있거나, 수증기 함량을 조정하기 위해 건조, 부분 건조 또는 수화될 수 있다. 공기는 주로 N_2 와 약간의 Ar, 그리고 약간의 CO_2 를 포함한 자연적 양의 불활성 가스를 제공하지만, 공기에 질소나 다른 불활성 가스를 보충하여 농도를 조절할 수 있다. 마찬가지로, 원하는 가스 농도를 달성하기 위해 적절한 가스 종을 혼합하여 공기 성분으로 구성된 가스 조성을 형성할 수 있다. 공기를 사용하는 경우, 유량은 전체 유량의 구성 성분, 구체적으로는 불활성 가스, O_2 , H_2O , CO_2 , 할로겐화물 현상제, 및 보충 화학종을 기준으로 평가할 수 있다. 공개된 범위 내에서 추가 범위가 고려되고 있으며 이는 발명의 범위에 속한다. 현상제 조성물은 불활성 가스와 함께 전달될 수 있으며, 이는 상기에 기술된 현상제 조성물의 몰 농도와 관련하여 고려되지 않는다. 불활성 가스 흐름은 현상 속도와 장치 내의 흐름 속도에 영향을 미치도록 개별적으로 조절될 수 있다.

[0051]

일부 구현예에서, 산화제는 할로겐화물 조성물로의 현상을 포함하는 다단계 공정으로 교대로 전달될 수 있다. 예를 들어, 일부 구현예에서, 유기주석 코팅은 할로겐화물 조성물로 현상하기 전에 열 또는 플라즈마 공정에서 산화제에 노출될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 산화 분위기에 사전 노출시키는 단계는 PEB와 결합되고/되거나 별도의 단계로 수행될 수 있다. 사전 노출은 스킴 형성을 제한하는 예방적 접근 방식을 제공하는 데 바람직할 수 있으며, 특히 효과적일 수 있다. 마찬가지로, 일부 구현예에서는 유기주석 코팅을 할로겐화물 조성물로 현상한 후, 열 또는 플라즈마 공정에서 산화제에 노출시킬 수 있다. 일부 구현예에서, 할로겐화물 조성물에 노출시키는 것을 포함하는 1차 현상 단계를 수행한 다음, 열 또는 플라즈마 공정에서 산화제에 노출시킬 수 있다. 이어서, 처리 흐름은 제2 현상 공정 단계(할로겐화물 기반 열 현상) 또는 스킴 제거 단계로 이어질 수 있으며, 이는 할로겐화물 조성물 또는 대비 증강제에 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 제2 현상 또는 스킴 제거 단계는 건식 또는 용액 기반 공정이 될 수 있다. 일부 구현예에서는, 열 공정에서 산화제에 노출시키고 이어서 할로겐화물을 포함하는 현상 공정을 1회 이상 반복하는 순환 공정을 수행할 수 있다. 추가 구현예에서, 산화제는 할로겐화물 현상제를 전달하기 전, 전달하는 동안, 전달 후 지속적으로 존재할 수 있거나, 이러한 연장된 시간 프레임의 일부에 존재할 수도 있으며, 이때 개별 전달 단계의 타이밍을 조절하여 원하는 패터닝 결과를 얻을 수 있다. 예를 들어, PEB는 공기를 사용하여 수행할 수 있으며, 다른 가스로 보충할 수도 있고, 건식 현상은 공기와 할로겐화물 현상제를 사용하여 형성할 수 있으며, 현상 단계 후 챔버를 공기, 질소 또는 다른 가스로 플러싱할 수 있다.

[0052]

일부 구현예에서, 산화제는 O_2 , O_3 , H_2O , H_2O_2 , NO_2 , NO 또는 이들의 혼합물과 같은 산소 함유 종을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 적합한 산화제에는 Sn^{2+} 를 Sn^{4+} 로 실질적으로 산화시킬 수 있거나 Sn^{4+} 가 Sn^{2+} 로 환원되는 것을 희생적으로 방지할 수 있는 산화제가 포함될 수 있다. 출원인은 제안된 메커니즘과 관련하여 이론에 의해 제한되기를 원하지 않는다. 산화제는 기관에 적합한 방법으로 전달될 수 있는데, 예를 들어 열 또는 플라즈마 공정에서 기관 위로 산화제 증기를 흐르게 하거나, 일부 구현예에서는 에어로졸로 전달될 수 있는 액체 조성물로서 전달될 수 있다.

[0053]

일부 구현예에서, 열 공정은 산화제와 접촉하는 동안 기관의 온도를 제어하고/하거나 조성물을 현상하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 열 공정에는 일반적으로 냉각이나 가열이 포함될 수 있다. 일부 구현예에서, 반응 속도를 더 잘 제어하고 이후의 패턴 충실도를 개선하기 위해 산화제 및/또는 현상제 조성물에 노출되는 동안 기관을 냉각하는 것이 유익할 수 있다. 그럼에도 불구하고 열 기반 건식 현상 단계는 일반적으로 약 $-80^\circ C$ 내지 약 $400^\circ C$, 추가 구현예에서 약 $-25^\circ C$ 내지 약 $250^\circ C$, 다른 구현예에서 약 $-10^\circ C$ 내지 약 $150^\circ C$, 일부 구현예에서 약 $0^\circ C$ 내지 약 $100^\circ C$ 의 적절한 온도에서 형성될 수 있다. 일부 냉각 구현예의 경우 액체 질소가 특히 유용한 냉각제가 될 수 있다. 다른 구현예에서, 열 공정은 기관을 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 현상 시간은 약 2초 내지 약 10분, 추가 구현예에서는 약 5초 내지 약 7분, 다른 구현예에서는 약 8초 내지 약 5분으로 다양할 수 있다. 온도 선택은 현상 가스 농도와 조성에 따라 달라질 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 추가적인 온도 및 시간 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 일반적으로, 공정 시간 및 온도는 부분적으로 가스 유량 및 압력에 따라 선택될 수 있다. 본 명세서에 기술된 건식 현상 공정은 용액 기반 현상 단계 또는 플라즈마 현상 단계와 같은 예비적 현상 단계 후에 수행될 수 있으며, 이 경우 원하는 경우 건

식 열 현상을 디스커밍 단계로 고려할 수 있다.

[0054] 일부 구현예에서, 초기 할로겐화물 현상 공정 후에 행금/디스크 공정을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 구현예에서, 행금/디스크 조성물은 기판을 액체 행금/디스크 조성물에 노출시키는 것을 포함할 수 있다. 행금/디스크 조성물은 웨이퍼가 정지해 있는 동안(즉, 정적 공정) 또는 회전하는 동안(즉, 동적 공정) 웨이퍼 표면에 일정량의 액체를 분배하는 것과 같이 당업계에 알려진 모든 수단을 통해 기판에 전달될 수 있다. 행금액을 사용하여 디스커밍을 수행하는 방법은 Kocsis 등의 "Patterned Organometallic Photoresists and Method of Patterning"라는 제목의 미국 특허 제11,480,874B2호에 기술되어 있으며, 이는 본 명세서에 참조로 포함된다. '627 출원에 기술된 액체 현상제도 행금제로 사용할 수 있다. 다른 구현예에서, 행금/디스크 공정은 건식 열 또는 플라즈마 공정에서 기판을 디스크 공정에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 행금/디스크 조성물은 알코올, 카르복실산, 케톤, 에스테르, 에테르 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 스컴을 제거하려면 플라즈마 에칭이 필요할 수 있다. 예를 들어, 헬륨, 아르곤 또는 할로겐화물을 포함하는 플라즈마는 스컴을 제거하고/하거나 패턴을 매끄럽게 하는 데 효과적일 수 있다. 플라즈마 처리에 적합한 할로겐화물 화합물로는 예를 들어 SF₆, CF₄, CHF₃, HCl, BCl₃, HBr 및 이들의 혼합물 등이 있다. 여기에서 논의되는 열 증기 기반 개발 공정과는 대조적으로, 이러한 플라즈마는 일반적으로 라디칼 및/또는 이온을 포함하며 일반적으로 물리적 에칭 공정을 통해 레지스트 재료 및/또는 스컴을 에칭할 수 있다. 플라즈마 처리는 일반적으로 약 2 Torr 이하의 압력에서 수행될 수 있으며, 추가 구현예에서는 약 50 mTorr 내지 약 1 Torr의 압력에서 수행될 수 있다. 플라즈마 에칭의 유량은 약 50 sccm 내지 약 1000 sccm일 수 있다. 적절한 RF 주파수를 사용할 수 있으며, 플라즈마 전력은 약 10V 내지 약 500V의 바이어스 전압에서 약 10W 내지 약 1000W일 수 있다. 플라즈마 공정은 일반적으로 온도에 특별히 민감하지 않으며 실온에서 수행할 수 있다. 플라즈마 공정 시간은 약 0.1초(s) 내지 약 10초로 짧을 수 있다. 당업자는 상기 명시적 범위 내에서 추가 범위의 플라즈마 디스커밍이 고려되고 이는 본 발명에 속한다는 것을 알 것이다.

[0055] 일부 구현예에서, 행금/디스크 조성물은 선택적으로 N₂, He, Ne, Ar, Kr 및/또는 Xe와 같은 불활성 가스의 존재 하에 전달될 수 있는데, 이는 일반적으로 시스템을 통한 펄스 또는 연속 흐름을 수반한다. 불활성 가스 흐름의 양은 현상 및/또는 행금(대비 향상) 반응을 조절할 수 있다. 불활성 가스가 존재하는 경우, 일반적으로 약 1 몰 퍼센트(몰%) 내지 약 99 몰%의 범위에서 선택할 수 있으며, 이 범위 내에서 임의의 값이나 범위를 선택할 수 있다.

[0056] 본 명세서에서의 플라즈마 처리와 관련하여, 스컴 제거를 위해 현상된 기판을 플라즈마와 접촉시키는 것이 바람직할 수 있다. 플라즈마 공정에서, 포토레지스트는 이온 및/또는 하나 이상의 가스 라디칼을 포함한 적합한 화학 종에 노출된다. 플라즈마 공정은 이온 및/또는 라디칼이 포토레지스트 재료에 도달할 수 있도록 플라즈마 생성 챔버에서 또는 플라즈마 생성 챔버 인근에서 발생할 수 있다. 플라즈마 생성 챔버는 유도 결합 플라즈마(ICP) 반응기, 변압기 결합 플라즈마(TCP) 반응기 또는 용량 결합 플라즈마(CCP) 반응기와 같은 모든 적합한 플라즈마 반응기를 포함할 수 있다. 이러한 반응기는 당업계에 알려진 적절한 기술과 장비로 구성될 수 있다. 플라즈마 강도는 전력, 전압 및 주파수로 특징지어질 수 있다. 적합한 플라즈마 전력은 약 50W 내지 약 1000W일 수 있다. 기판과 플라즈마 공급원 간의 플라즈마 전압 바이어스는 일반적으로 약 10V 내지 500V일 수 있다. 주파수는 일반적으로 높은 무선 주파수 범위 내일 수 있다. 이러한 플라즈마 특성 범위 내의 하위 범위 및 값이 고려되며 이는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0057] 현상 공정의 일부 구현예에서는 다수의 입구와 출구를 챔버에 부착하여 원하는 가스 및/또는 증기를 챔버로 공급하고 진공 또는 가스 흐름을 통해 챔버로부터 해당 물질을 제거할 수 있다. 현상하고자 하는 포토레지스트를 포함하는 기판을 위한 마운트는 관련 플라즈마 생성 이온 및/또는 라디칼이 기판 표면의 포토레지스트에 도달할 수 있도록 챔버 내부에 존재하거나, 챔버 인근에 존재할 수 있다.

[0058] 행금/디스크 조성물은 원하는 유량 및/또는 일정한 압력에서 행금/디스크 조성물을 챔버로 흘려보냄으로써 기판을 포함하는 플라즈마 공정 챔버에 도입될 수 있다. 목표 값이 설정됨에 따라 유량과 압력이 일시적으로 변할 수 있다. 하나 초과와 행금/디스크 화합물(플라즈마 생성 화합물) 및/또는 불활성 가스를 공정에 사용하는 경우, 각 개별 화합물 및/또는 불활성 가스의 분압 및/또는 유량을 제어할 수 있다. 일부 구현예에서, 챔버 내의 각 화합물의 분압은 약 5 밀리토르(mT) 내지 약 1000 mT, 다른 구현예에서는 약 50 mT 내지 약 800 mT, 다른 구현예에서는 약 100 mT 내지 약 700 mT, 추가 구현예에서는 약 250 mT 내지 약 500 mT일 수 있다. 불활성 가스 농도는 원하는 챔버 압력을 달성하기 위해 조절될 수 있다. 압력은 예를 들어, 일부 구현예에서는 약 100 sccm 내지 약 1000 sccm, 다른 구현예에서는 약 200 sccm 내지 약 800 sccm, 추가 구현예에서는 약 300 내지 약 600

sccm와 같이, 공정 챔버로 각 개별 가스의 유량을 변화시킴으로써 특정 펌핑 속도로 제어될 수 있다. 당업자라면 상기 범위 내에서 추가적인 압력 및 유량 범위가 고려되고 이는 본 발명의 범위 내에 속한다는 것을 이해할 것이다.

[0059] 할로겐화물 조성물을 포함하는 초기 현상 공정에 이어, 패턴화된 기판에 추가적인 열 또는 플라즈마 공정을 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 구현예에서, 초기 현상 공정은 용매 현상 공정을 포함할 수 있다. 유기주석 레지스트의 용매 현상은 네거티브 톤과 포지티브 톤 처리 모두에 대해 설명되었다. 초기 현상 중에, 상기에 기술한 내용을 바탕으로 네거티브 톤이나 포지티브 톤 현상 공정에서와 같이 기판으로부터 상당량의 물질이 제거된다. 그러나 일부 경우에는 초기 현상 과정에서 원치 않게 높은 선폭 거칠기(LWR) 및/또는 불완전한 현상, 재료 불균일성, 확률적 효과 등으로 인해 기판에 남는 스컴, 잔류물, 마이크로브릿지 등의 결함을 갖는 패턴이 생성될 수 있다. 따라서 일부 구현예에서는 본 명세서에 기술된 현상 화학 반응에 더 취약할 수 있는 원치 않는 물질을 제거하기 위해 추가적인 열 또는 플라즈마 공정을 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0060] 적합한 공정 시스템(300)의 개략적 레이아웃이 도 6에 제시되어 있다. 공정 시스템(300)은 증기 전달 시스템(301)과 공정 챔버(314)를 갖는다. 일부 구현예에서, 증기 전달 시스템(301)은 공정 가스 어셈블리(302)를 포함한다. 공정 가스 어셈블리(302)의 개략적 묘사는 공정 가스 어셈블리 내에서 독립적으로 제어되는 하나 또는 복수의 공정 가스 저장소의 개념을 전달하기 위한 것이다. 일부 구현예에서, 증기 전달 시스템(301)은 공정 액체 어셈블리(303)를 포함하며, 이는 또한 하나 또는 복수의 독립적으로 제어되는 저장소를 포함할 수 있다. 공정 가스 어셈블리(302) 및/또는 공정 액체 어셈블리(303)는 상기 기술한 바와 같이 할로겐화물 공급원 및 산화제 공급원을 포함할 수 있으며, 또한 일부 구현예에서는 보조 공정 가스를 포함할 수도 있다. 일부 구현예에서, 증기 전달 시스템(301)은 불활성 가스 공급원(304)을 포함한다. 증기 전달 시스템을 통해 공기를 공급하는 경우, 공기는 공정 가스 어셈블리(302)에 있는 저장소에서 나오거나 주변 대기의 공기를 포집하는 흡입구에서 나올 수 있다. 증기 전달 시스템(301)은 목표 습도 수준을 달성하기 위해 공기를 건조 및/또는 수화시키는 공기 조절기를 포함할 수 있다. 공정 액체 어셈블리(303)는 액체 흐름 제어기(305)를 통해 증발 장치(306)에 공정 액체를 전달하도록 구성될 수 있으며, 증발 장치(306)는 버블러, 플래시 증발기 또는 기타 편리한 구성 요소가 될 수 있다. 불활성 가스 어셈블리(304)에서 나오는 불활성 가스는 증기 전달을 용이하게 하기 위해 공정 액체 어셈블리(303)에 전달될 수 있다. 혼합 장치(307)는 공정 가스 어셈블리(302)로부터 제어된 공정 가스 흐름, 증발 장치(306)로부터 기화된 공정 액체 및/또는 불활성 가스(304)를 수신하며, 이들 각각은 하나 이상의 유입 밸브(308)를 통해 제어되며, 유입 밸브(308)는 질량 유량 제어기를 포함할 수 있다. 온도 제어기(309)는 공정 챔버(314)에 유입되는 공정 증기(312)의 온도를 제어하기 위해 제공될 수 있으며, 온도 제어기(310)는 가열기 및/또는 냉각기를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 증기 전달 시스템(301)은 플라즈마 장치(310)를 갖는다.

[0061] 공정 챔버(314)는 증기 분배 장치(316)를 포함할 수 있다. 증기 분배 장치(316)는 다양한 모양과 디자인을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 증기 분배 장치(316)는 다중 포트 설계를 갖춘 샤워헤드 모양을 갖고 있으며, 그 구현예 중 하나가 도 7에 도시되어 있다. 공정 챔버(314)는 지지대(318)를 가지며, 이는 일부 구현예에서 웨이퍼와 같은 복수의 기판을 고정할 수 있다. 기판(320)은 증기 분배 장치(316) 아래에 위치하며 지지대(318) 위에 놓여 있다. 일부 구현예에서, 지지대(318)는 가열/냉각 장치(322)를 통해 온도가 제어될 수 있다. 지지대(318)는 기판 처리를 위해 지지대(318)를 회전시키기 위한 모터에 연결될 수 있다. 지지대(318)는 기판과 증기 분배 장치 사이의 거리를 조정하기 위해 수동 또는 원격으로 높이거나 낮출 수 있다. 압력 밸브(324)는 공정 챔버(314) 내의 휘발성 반응 생성물의 압력과 농도에 대한 제어를 제공한다. 압력 밸브(324)는 진공 펌프에 연결될 수 있다. 일부 구현예에서, 공정 시스템(300)은 공정 챔버(314)에 직접 연결된 원격 플라즈마 장치를 갖는다. 도 6에 도시된 구현예에서, 원격 플라즈마 장치는 매칭 네트워크(328) 및 RF 전원 공급 장치(330)를 갖는다. 일부 구현예에서, 제어기(326)는 공정 시스템(300)의 요소를 원격으로 제어하기 위해 제공된다. 현상 장치에 대한 추가적인 장치 세부 사항은 일반적으로 당업계에 알려져 있으며, 이는 Yamamoto 등의 "Cleaning Apparatus and Cleaning Method Coater/Developer and Coating and Developing Method, and Computer Readable Storing Medium"라는 제목의 미국 특허 출원 제2014/0352736A1호, 및 Dictus 등의 "Photoresist Development With Organic Vapor"라는 제목의 공개된 PCT 출원 WO 2022/125388호에 기술되어 있으며, 상기 두 문헌은 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0062] 현상 단계를 완료한 후, 코팅 재료를 열처리하여 재료를 더욱 축합시키고, 추가로 탈수, 농축시키거나 재료에 남아 있는 현상제를 제거할 수 있다. 이러한 열처리는 산화물 코팅 재료가 최종 장치에 통합되는 구현예에 특히 바람직할 수 있지만, 코팅 재료가 레지스트로 사용되고 궁극적으로 코팅 재료의 안정화가 추가 패턴링을 용이하게 하는 데 바람직한 경우에는 코팅 재료가 제거되는 일부 구현예의 경우에는 열처리를 수행하는 것이 바람직할

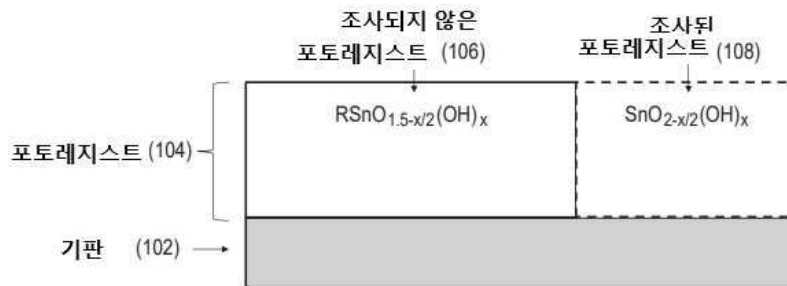
수도 있다. 특히, 패턴화된 코팅 재료의 베이크는 패턴화된 코팅 재료가 원하는 수준의 에칭 선택성을 나타내는 조건에서 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 패턴화된 코팅 재료는 약 100℃ 내지 약 600℃의 온도로 가열될 수 있고, 다른 구현예에서는 약 175℃ 내지 약 500℃, 추가 구현예에서는 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도로 가열될 수 있다. 가열은 적어도 약 1분 동안 수행될 수 있으며, 다른 구현예에서는 약 2분 내지 약 1시간 동안, 추가 구현예에서는 약 2.5분 내지 약 25분 동안 수행될 수 있다. 가열은 공기, 진공 또는 Ar이나 N₂와 같은 불활성 가스 환경에서 수행될 수 있다. 당업자라면 상기에 명시된 범위 내에서 열처리를 위한 추가적인 온도 및 시간 범위가 고려되며 이는 본 발명의 범위에 속한다는 것을 알 것이다. 마찬가지로, 전면 UV 노출이나 O₂, O₃, H₂O₂ 등과 같은 산화 플라즈마 노출을 포함한 비열적 처리도 비슷한 목적으로 사용될 수 있다.

[0063] 패턴의 현상이 완료되고 모든 디스크이 완료되면 패턴화된 재료를 기관의 추가 처리를 위한 마스크로 사용할 수 있다. 마스크는 기관을 에칭하거나 기관에 침착시키는 데 사용될 수 있다. 이와 같이, 기관을 변형하여 기능을 도입할 수 있다. 일반적으로, 소자 형성의 경우, 원하는 구조를 형성하기 위해 패턴링을 반복한다. 금속 산화물 기반 패턴링 재료로 형성된 마스크는 적절한 습식 또는 건식 에칭을 사용하여 원하는 경우 스트리핑할 수 있다.

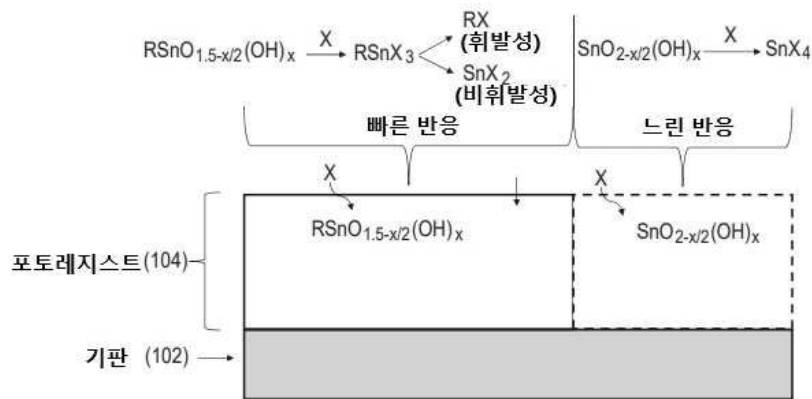
[0064] 상기 구현예는 설명을 위한 것일 뿐 제한을 위한 것은 아니다. 추가적인 구현예는 청구범위에 포함된다. 또한, 본 발명은 특정 구현예를 참조하여 설명되었지만, 당업자라면 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않고도 형태 및 세부 사항을 변경할 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. 상기 문헌을 참조로 포함한다는 것은 본 명세서에 명시된 내용에 반하는 주제가 통합되지 않도록 제한된다. 구체적인 구조, 조성 및/또는 공정이 본 명세서에서 구성 요소, 요소, 성분 또는 기타 구획과 함께 기술되어 있는 경우, 본 명세서에 기술된 내용은 구체적인 구현예, 특정 구성 요소, 요소, 성분, 기타 구획 또는 이들의 조합을 포함하는 구현예 뿐만 아니라 이러한 특정 구성 요소, 성분 또는 기타 구획 또는 이들의 조합으로 본질적으로 이루어진 구현예를 포함하는 것으로 이해되어야 하며, 이는 달리 구체적으로 표시되지 않는 한 논의에서 제안된 바와 같이 주제의 기본적인 본질을 변경하지 않는 추가 특징을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 "약"이라는 용어는 당업자가 특정 맥락에서 이해할 수 있는 관련 값의 예상 불확실성을 의미한다.

도면

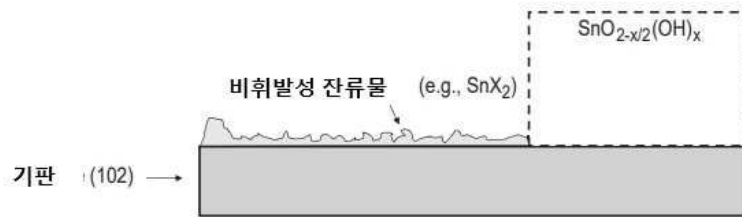
도면1



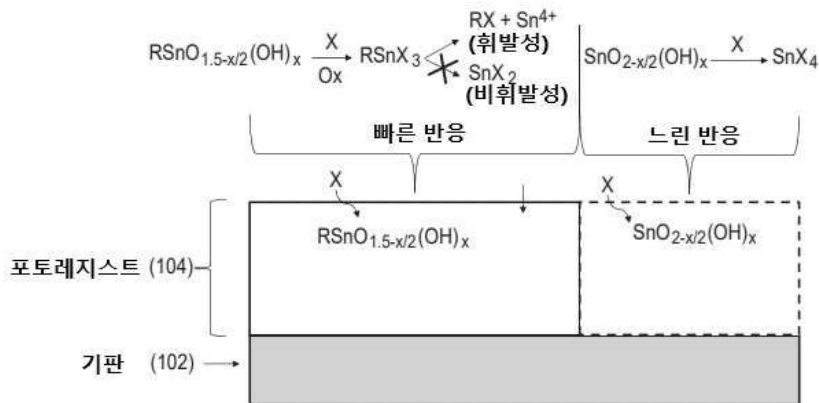
도면2



도면3



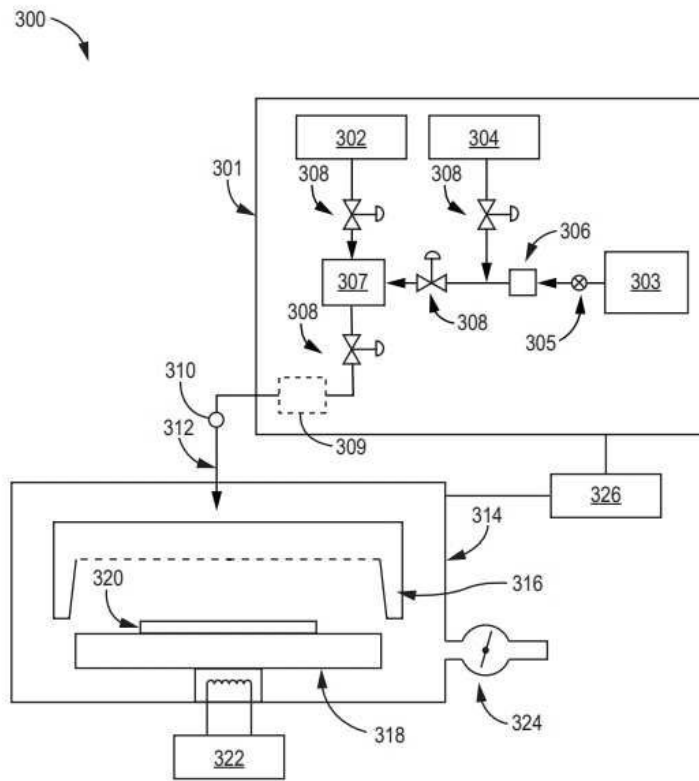
도면4



도면5



도면6



도면7

