



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월05일
(11) 등록번호 10-1054729
(24) 등록일자 2011년08월01일

(51) Int. Cl.
G03F 7/09 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7008448
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년08월31일
심사청구일자 2008년09월26일
(85) 번역문제출일자 2008년04월08일
(65) 공개번호 10-2008-0063302
(43) 공개일자 2008년07월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/065877
(87) 국제공개번호 WO 2007/042348
국제공개일자 2007년04월19일
(30) 우선권주장
11/249,693 2005년10월13일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002530696 A
US5879853 A
US6057080 A
JP평성11124531 A

(73) 특허권자
인터내셔널 비지네스 머신즈 코퍼레이션
미국 10504 뉴욕주 아몬크 뉴오차드 로드
(72) 발명자
황, 우-송
미국 12603 뉴욕주 포킵시 아일랜드 드라이브 33
헤스, 윌리엄
미국 78749 텍사스주 오스틴 벨라스코 플레이스
4504
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김광철

(54) 193 nm의 방사선 파장에서 굴절률이 낮은 상부 반사방지막 코팅 조성물

(57) 요약

방향족 모이어티를 갖는 염기 수용성 중합체가 존재하고 193 nm의 방사선 파장에 대해서 굴절률 값 n이 1.5 미만인 것을 특징으로 하는 조성물이 193 nm 건식 리소그래피 공정에서 상부 반사방지막 코팅으로서 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 불소 및 설폰산 모이어티를 갖는 에틸렌계 주쇄의 중합체가 특히 유용하다는 것이 밝혀졌다. 상기 조성물은 수성 알칼리 현상액에서 이의 용해도에 의한 사용의 용이성을 제공하는 동시에 193 nm에서 상부 반사를 제어할 수 있다.

(72) 발명자

파텔, 카우살

미국 12590 뉴욕주 와핑거스 필스 미나 드라이브
48

바라나시, 푸쉬카라

미국 12603 뉴욕주 포킵시 시카모어 웨이 22

특허청구의 범위

청구항 1

193 nm 리소그래피용 상부 반사방지 코팅층으로서 사용하기에 적합한 조성물로서, 상기 조성물은 펜던트 기(pendant group)로서 존재하는 방향족 모이어티(moiety) 및 황 함유 산성 모이어티를 갖는 염기 수용성 중합체를 포함하며 193 nm의 방사선 파장에 대해 굴절률 값 n 이 1.5 미만이며, 상기 황 함유 산성 모이어티는 방향족 모이어티에 직접 결합되거나 중합체의 다른 부분으로부터의 펜던트인 것인 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 모이어티는 치환 또는 비치환 방향족 모이어티 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합체는 염기 수용액 중 조성물의 용해도를 향상시키는 모이어티를 추가로 포함하며, 상기 용해도를 향상시키는 모이어티는 방향족 모이어티에 직접 결합되거나 중합체의 다른 부분에 부착되는 것인 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체는 불소 함유 모이어티를 추가로 포함하며, 상기 불소 함유 모이어티는 방향족 모이어티 또는 중합체의 다른 부분으로부터의 펜던트인 것인 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

기판 상에 패터닝된 재료 피처(feature)를 형성하는 방법으로서,

(a) 기판 상에 재료 표면을 제공하는 단계,

(b) 상기 재료 표면 상에 감광성 레지스트층을 형성하는 단계,

(c) 펜던트 기로서 존재하는 방향족 모이어티 및 황 함유 산성 모이어티를 갖는 염기 수용성 중합체를 포함하고 193 nm의 방사선 파장에 대해 굴절률 값 n 이 1.5 미만인 상부 반사방지 코팅을 상기 레지스트층 상에 형성하는 단계로서, 상기 황 함유 산성 모이어티는 방향족 모이어티에 직접 결합되거나 중합체의 다른 부분으로부터의 펜던트인 것인 단계,

(d) 상기 레지스트층을 패턴 형성 방식으로 방사선에 노광시켜 상기 레지스트층에 방사선 노광 영역의 패턴을 생성하는 단계,

(e) 상기 레지스트층 및 반사방지 코팅의 부분을 선택적으로 제거하여 상기 재료 표면의 부분을 노출시키는 단계, 및

(f) 상기 재료의 상기 노출 부분을 에칭 또는 이온 주입하여 패터닝된 재료 피처를 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 방사선은 파장이 193 nm인 자외 방사선인 것인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 재료층은 유전체, 금속 및 반도체로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 방향족 모이어티는 치환 또는 비치환 형태의 융합 방향족 모이어티, 헤테로시클릭 방향족 모이어티 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는 것인 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 중합체는 염기 수용액 중 조성물의 용해도를 향상시키는 모이어티를 추가로 포함하며, 상기 용해도를 향상시키는 모이어티는 방향족 모이어티에 직접 결합되거나 중합체의 다른 부분에 부착되는 것인 방법.

명세서

배경 기술

- [0001] 마이크로전자 산업뿐만 아니라, 초소형 구조체(예컨대, 마이크로머신, 자기저항 헤드 등)의 구조를 포함하는 기타 산업에서, 구조적 피쳐의 크기를 축소시키고자 하는 요구가 계속 있다. 마이크로전자 산업에서, 상기 요구는 마이크로전자 장치의 크기를 축소시키고, 및/또는 소정의 칩 크기에 보다 많은 양의 회로를 제공하는 것이다.
- [0002] 효과적인 리소그래피 기법은 피쳐 크기를 축소시키는 데 필수적이다. 리소그래피는 소정의 기판 상에 패턴을 직접 이미징한다는 측면뿐만 아니라, 상기 이미징에서 전형적으로 사용되는 마스크를 형성한다는 측면에서 초소형 구조체 제조에 영향을 미친다. 전형적인 리소그래피 공정은 감광성 레지스트를 이미징 방사선에 패턴 형성 방식으로 노출시켜 패터닝된 레지스트층을 형성하는 것을 포함한다. 이후, 노출된 레지스트층을 재료(전형적으로 수성 알칼리 현상제)와 접촉시켜 레지스트층 부분을 선택적으로 제거함으로써 소정의 패턴을 드러나게 하여 이미지를 현상시킨다. 이후, 패터닝된 레지스트층의 개구부에서 하부의 재료를 에칭시켜 상기 재료에 상기 패턴을 전사시킨다. 상기 전사를 완료한 후, 이어서 잔류 레지스트층을 제거한다.
- [0003] 많은 리소그래피 이미징 공정에 있어서, 이미징 방사선의 굴절률 부정합 및 바람직하지 않은 반사와 관련한 이상 효과에 의해 상기 레지스트 이미지의 해상도는 제한될 수 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해, 상기 레지스트층과 기판 사이(하부 반사방지 코팅 또는 BARC), 및/또는 상기 레지스트층과 이미징 방사선이 투과되는 물리적 경로에서의 분위기 사이(상부 반사방지 코팅 또는 TARC)에 반사방지 코팅을 빈번히 사용한다. 건식 193 nm 리소그래피와 같은 건식 리소그래피 공정(노광 단계에서 침지 유체를 포함하지 않음)의 경우에, 상기 분위기는 공기인 것이 전형적이다. 액침 리소그래피의 경우, 상기 분위기는 물인 것이 전형적이다.
- [0004] 반사방지 코팅 조성물의 성능은 대상 이미징 방사선 파장에서의 상기 조성물의 광학 특성에 매우 의존한다. TARC의 일반적으로 요구되는 광학 특성에 대한 일반적인 논의를 미국 특허 6,274,295호에서 확인할 수 있다. 대상 광학 파라미터로는 TARC의 굴절률, 반사율 및 광학 밀도가 있다.
- [0005] 상기 반사방지 코팅 조성물은 또한 레지스트층과 직접 접촉하거나 이에 매우 근접한 이의 사용, 및 전체 리소그래피 공정(조사, 현상, 패턴 전사 등)과 관련하여 바람직한 물리적 및 화학적 성능 특성을 보유해야 한다. 따라서, 상기 TARC는 전체 리소그래피 공정을 과도하게 방해해서는 안된다. 수성 알칼리 현상액에 레지스트 일부를 용해시키는 단계를 전형적으로 포함하는 이미지 현상 단계 중에 제거될 수 있는 TARC를 갖는 것이 매우 바람직하다.
- [0006] 기존의 시판되는 TARC 조성물은 고해상도의 193 nm 건식 리소그래피에 필요한 광학 특성과 물리적 및 화학적 성능 특성의 조합을 보유하지 않는다. 예를 들어, 일부 TARC 조성물은 1.5 이하의 바람직한 굴절률을 보유하지만, 수성 알칼리 현상제에 불용성이며, 따라서 개별적인 TARC 제거 단계의 추가적인 복잡화 및 비용을 유발시킨다. 다른 TARC 조성물은 소정의 굴절률을 보유하지만, 레지스트와 불리한 상호작용을 하여 필름의 과잉 손실 및 생성된 레지스트 이미지에서의 콘트라스트 손실을 유발시키거나, 원치 않는 티탑(T-top) 구조체의 형성을 유발시킨다. 다른 TARC 조성물은 수성 알칼리 현상제에서 소정의 용해도를 보유하지만, 193에서의 굴절률이 너무 높다.
- [0007] 따라서, 고해상도 리소그래피를 가능하게 하는 건식 193 nm 리소그래피 공정, 특히 하부의 기판 상의 위상에 따라 이미징 처리하는 것과 관련하여 사용하는 데 적합한 TARC 조성물에 대한 요구가 있다.
- [0008] 발명의 개요
- [0009] 본 발명은 건식 193 nm 리소그래피 공정에서 상부 반사방지 코팅 조성물로서 유용한 신규한 반사방지 코팅 조성물을 포괄한다. 상기 조성물은 193 nm에서의 상부 반사 제어가 가능한 광학적, 물리적 및 화학적 성능 특성이

탁월한 동시에, 수성 알칼리 현탁액에서의 이의 가용성 때문에 사용이 용이하다. 상기 반사방지 조성물은 193 nm 파장 방사선에 대한 굴절률 n 이 약 1.5 이하이고, 방향족 모이어티(moiety)를 함유하고 포토리소그래피 이미지를 현상하는 데 전형적으로 사용되는 수성 알칼리 현상제에 가용성인 중합체가 존재한다는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 상기 리소그래피 구조체를 사용하여 기판 상의 하부의 재료를 패터닝하는 방법을 포괄한다.

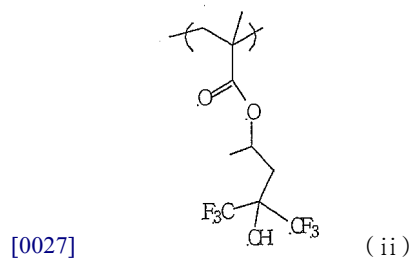
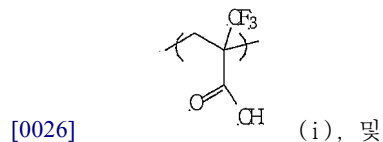
- [0010] 한 양태에서, 본 발명은 193 nm 리소그래피를 위한 상부 반사방지 코팅층으로서 사용하는 데 적합한 조성물로서, 방향족 모이어티(moiety)를 갖는 염기 수용성 중합체를 포함하고 193 nm의 방사선 파장에 대한 굴절률 n 이 약 1.5 미만인 조성물을 포괄한다. 상기 중합체는 염기 수용액에서 상기 조성물의 용해도를 향상시키는 모이어티를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 중합체는 에틸렌계 주쇄를 갖는 것이 바람직하다. 상기 중합체는 불소 함유 모이어티를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 중합체는 산성 황 모이어티를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0011] 또다른 양태에서, 본 발명은 기판 상에 패터닝된 재료 피처를 형성하는 방법으로서,
- [0012] (a) 기판 상에 재료 표면을 제공하는 단계,
- [0013] (b) 상기 재료 표면 상에 감광성 레지스트층을 형성하는 단계,
- [0014] (c) 상기 레지스트층 상에 본 발명의 반사방지 코팅인 상부 반사방지 코팅을 형성하는 단계,
- [0015] (d) 상기 레지스트층을 패턴 형성 방식으로 방사선에 노광시켜 상기 레지스트층에 방사선 노광 영역의 패턴을 생성하는 단계,
- [0016] (e) 레지스트층 및 반사방지 코팅의 부분을 선택적으로 제거하여 상기 재료 표면의 부분을 노출시키는 단계, 및
- [0017] (f) 상기 재료의 노출 부분을 에칭 또는 이온 주입하여 패터닝된 재료 피처를 형성하는 단계
- [0018] 를 포함하는 방법을 포괄한다.
- [0019] 상기 이미징 방사선은 193 nm의 방사선인 것이 바람직하고, 상기 리소그래피 공정은 건식 리소그래피 공정인 것이 바람직하다.
- [0020] 본 발명의 상기 또는 기타 양태는 하기에서 더욱 자세하게 논의된다.

발명의 상세한 설명

- [0021] 본 발명은 건식 193 nm 리소그래피 공정에서 상부 반사방지 코팅 조성물로서 유용한 신규한 반사방지 코팅 조성물을 포괄한다. 상기 조성물은 193 nm에서의 상부 반사 제어가 가능한 광학적, 물리적 및 화학적 성능 특성이 탁월한 동시에, 수성 알칼리 현탁액에서의 이의 가용성 때문에 사용이 용이하다. 상기 반사방지 조성물은 193 nm 파장 방사선에 대한 굴절률 n 이 약 1.5 이하이고, 방향족 모이어티를 함유하고 리소그래피 이미지를 현상하는 데 전형적으로 사용되는 수성 알칼리 현상제에 가용성인 중합체가 존재한다는 것을 특징으로 한다.
- [0022] TARC의 중합체는 에틸렌계 주쇄를 갖는 것이 바람직하다. 상기 중합체는 비닐, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트 단량체 단위를 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 중합체의 주쇄는 불포화 탄소 결합이 없는 것이 바람직하다.
- [0023] 방향족 모이어티는 치환 또는 비치환 방향족 모이어티 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이 바람직하다. 방향족 모이어티는 치환 또는 비치환 형태의 융합 방향족 모이어티, 헤테로시클릭 방향족 모이어티 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 더욱 바람직하다. 치환된 형태에서, 방향족 모이어티는 결합된 시클릭 구조체를 함유할 수 있다. 일부 바람직한 방향족 모이어티는 나프탈렌 및 티오펜이다. 시클릭 구조체를 함유하는 치환된 나프탈렌의 예로는 아세나프텐(즉, 아세나프틸기) 및 헥사히드로피렌(즉, 헥사히드로피레닐기)가 있다. 상기 방향족 모이어티는 펜던트 기로서 존재하는 것이 바람직하다. 중합체 중의 방향족 모이어티의 양은 굴절률 n 을 바람직하게는 1.5 미만, 더욱 바람직하게는 약 1.4 미만, 가장 바람직하게는 1.3~1.4의 n 값으로 감소시키기에 충분한 것이 바람직하다. 상부 반사방지 코팅은 매우 얇게 도포되는 것이 전형적이지만, 193 nm에서 과도한 흡수를 유발시키는 과량의 방향족 기를 피하는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명의 조성물은 193 nm의 방사선 파장에 대해 흡광 계수 k 가 약 0.05~0.25인 것이 바람직하다. 상기 중합체는 방향족 모이어티를 갖는 단량체 단위를 바람직하게는 약 10~80 mol%, 더욱 바람직하게는 약 20~70 mol%, 가장 바람직하게는 약 25~65 mol% 함유한다.
- [0024] 상기 중합체는 염기 수용액 중 조성물의 용해도를 향상시키는 모이어티를 추가로 포함한다. 바람직한 용해도 향

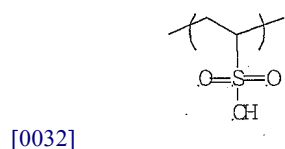
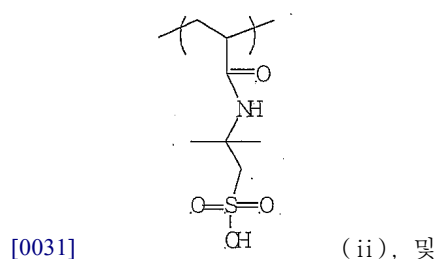
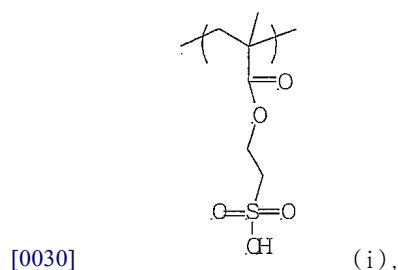
상 모이어티는 히드록실기, 설펜아미딜기, N-히드록시 디카르복시이미딜기, 기타 디카르복시이미딜기, 기타 아미노기 및 기타 이미딜기로 구성된 군으로부터 선택된다. 상기 용해도 향상 모이어티는 TARC 중합체를 구성하는 일부 단량체 단위에 포함되는 것이 바람직하다. 상기 용해도 향상 모이어티는 방향족 모이어티에 직접 결합될 수 있거나, 상기 중합체의 다른 부분에 결합될 수 있다. 필요한 용해도 향상 작용기의 양은 방향족 성분의 소수성 정도 및 사용되는 방향족 성분의 양에 따라 다를 수 있다. 일례로서, 용해도 향상 작용기는 카르복실산 부분을 갖는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체의 형태로 제공될 수 있다.

[0025] 상기 중합체는 불소 함유 모이어티를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 바람직한 불소 함유 모이어티는 트리플루오로메틸기이다. 불소 모이어티는 또한 방향족 모이어티의 하나 이상의 수소 원자에 대한 불소 원자 치환으로서 존재할 수 있다. 불소 모이어티는 또한 방향족 모이어티 또는 중합체의 다른 부분으로부터의 펜던트일 수 있다. 일부 적합한 불소 함유 단량체 단위의 예는 하기 구조체 중 하나를 가진다.



[0028] 구조체 (i), 트리플루오로메틸 메타크릴산은 더욱 바람직한 불소 함유 단량체 단위이다. 다른 불소 함유 구조체를 또한 사용할 수 있다. 불소 함유 단량체 단위의 양은, 바람직하게는 약 10~90 mol%, 더욱 바람직하게는 약 20~70 mol%, 가장 바람직하게는 약 30~60 mol%이다.

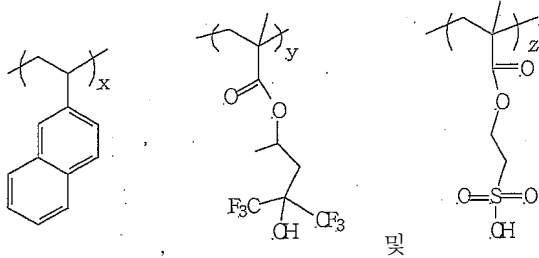
[0029] 상기 중합체는 바람직하게는 산성 모이어티, 더욱 바람직하게는 산성 황 모이어티, 가장 바람직하게는 설펜산 모이어티를 추가로 함유한다. 상기 산성 모이어티는 방향족 모이어티에 직접 결합될 수 있거나, 상기 중합체의 다른 부분으로부터의 펜던트일 수 있다. 설펜산 모이어티를 갖는 단량체 단위의 예로는 하기 구조체들이 있다.



[0033] 여기서, 구조체 (i)가 더욱 바람직하다. 황 함유 단량체 단위의 양은, 바람직하게는 약 3~40 mol%, 더욱 바람직하게는 약 5~30 mol%이다.

[0034] 일부 특정 중합체 실시양태의 예는 하기 기술되어 있다.

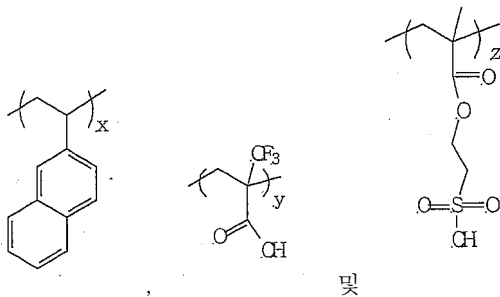
[0035] 제1 실시양태에서, 중합체는 하기 단량체 단위를 함유한다.



[0036]

[0037] 상기 식 중, x , y 및 z 는 0 초과이다. x 가 약 30~65이고, y 가 약 20~65이며, z 가 약 5~30인 것이 바람직하다. 상기 실시양태의 중합체는 실질적으로 상기 단량체 단위로 구성될 수 있는 것이 바람직하다.

[0038] 제2 실시양태에서, 중합체는 하기 단량체 단위를 함유한다.



[0039]

[0040] 상기 식 중, x , y 및 z 는 0 초과이다. x 가 약 25~60이고, y 가 약 30~70이며, z 가 약 5~25인 것이 바람직하다. 상기 실시양태의 중합체는 실질적으로 상기 단량체 단위로 구성될 수 있는 것이 바람직하다. 일반적으로, 제2 실시양태가 제1 실시양태보다 바람직하다.

[0041] 본 발명의 중합체는 중량 평균 분자량이 바람직하게는 약 1000 이상, 더욱 바람직하게는 약 1500~50000이다. 본 발명의 중합체는 시판되는 및/또는 용이하게 합성되는 단량체를 사용하는 통상의 중합 기법에 의해 제조할 수 있다. 필요한 경우, 본 발명의 상이한 중합체들의 배합물을 사용할 수 있거나, 조성물이 다른 중합체 성분을 함유할 수 있다. 그러나, 일반적으로, 본 발명의 TARC 조성물의 중합체 성분은 실질적으로 본 발명의 중합체로 구성되는 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명의 조성물은 하부의 레지스트 재료와 바람직하게는 불혼화성인 하나 이상의 용매를 추가로 포함할 수 있다. 적합한 용매로는 물, 1-부탄올, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 에틸렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-프로판디올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 4-헵탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-메틸-2-펜탄올, 2-메틸-3-펜탄올, 3-메틸-1-펜탄올, 3-메틸-2-펜탄올, 3-메틸-3-펜탄올, 4-메틸-1-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 2,4-디메틸-3-펜탄올, 3-에틸-2-펜탄올, 1-메틸시클로헵탄올, 2-메틸-1-헥산올, 2-메틸-2-헥산올, 2-메틸-3-헥산올, 3-메틸-3-헥산올, 4-메틸-3-헥산올, 5-메틸-1-헥산올, 5-메틸-2-헥산올, 5-메틸-3-헥산올, 4-메틸시클로헥산올, 1,3-프로판디올, 옥탄올 및 데칸올 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 기판에 도포하기 위한 조성물 중 용매의 양은 고형분 함량이 약 0.5~5 중량%에 도달하기에 충분한 것이 바람직하다. 상기 조성물은 당업계에 공지된 계면활성제 또는 기타 대용제를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명은 기판 상에 패터닝된 재료 피처를 형성하는 방법으로서,

[0044] (a) 기판 상에 재료 표면을 제공하는 단계,

[0045] (b) 상기 재료 표면 상에 감광성 레지스트층을 형성하는 단계,

[0046] (c) 상기 레지스트층 상에 본 발명의 반사방지 코팅인 상부 반사방지 코팅을 형성하는 단계,

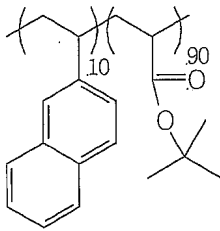
- [0047] (d) 상기 레지스트층을 패턴 형성 방식으로 방사선에 노광시켜 상기 레지스트층에 방사선 노광 영역의 패턴을 생성하는 단계,
- [0048] (e) 레지스트층 및 반사방지 코팅의 부분을 선택적으로 제거하여 상기 재료 표면의 부분을 노출시키는 단계, 및
- [0049] (f) 상기 재료의 노출 부분을 에칭 또는 이온 주입하여 패턴닝된 재료 피처를 형성하는 단계
- [0050] 를 포함하는 방법을 포괄한다.
- [0051] 반도체 기판의 재료층은 제조 공정 단계 및 최종 생성물에 대해 설정된 소정의 재료에 따라 금속 전도층, 세라믹 절연층, 반도체층 또는 기타 재료일 수 있다. 본 발명의 조성물은 반도체 기판 상에 집적 회로를 제조하는데 사용되는 리소그래피 공정에 특히 유용하다. 금속 배선, 접속홀 또는 비아홀, 절연부(예컨대, 다마센 트렌치 또는 소자 분리(shallow trench isolation)), 캐퍼시터 구조체용 트렌치, 트랜지스터용 이온 주입 Si 구조체 등과 같은 패턴닝된 재료층 구조체를 생성하는 리소그래피 공정에서의 본 발명의 조성물을 집적 회로 소자에 사용할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 TARC 조성물은 193 nm 방사선에 대한 기판 반사율을 현저하게 감소시키게 되는 것이 바람직하다. 필요한 경우, 하부 반사방지 코팅을 상기 기판에 적용한 후, 레지스트층을 형성할 수 있다. 상기 레지스트는 193 nm 자외 방사선에 의해 이미징할 수 있는 것이 바람직하다. 적합한 레지스트 물질의 예는 미국 공개 특허 출원 20050153232A1호 및 20040063024A1호, 및 미국 특허 6902874호, 6730452호, 6627391호, 6635401호 및 6756180호에 기술되어 있으며, 이의 개시는 본 발명에서 참조 인용된다. 전형적으로, 용매 함유 레지스트 조성물은 스핀 코팅 또는 기타 기법을 이용하여 도포한다. 이어서, 레지스트 코팅을 갖는 기판을 가열(노광 전 소성)하여 용매를 제거하고 레지스트층의 응집성을 향상시킨다. 노광 전 소성 단계는, 바람직하게는 약 10 초 내지 15 분, 더욱 바람직하게는 약 15 초 내지 1 분 동안 수행한다. 노광 전 소성 온도는 레지스트의 유리 전이 온도에 따라 다를 수 있다.
- [0053] 본 발명의 TARC 조성물은 스핀 코팅에 의해 레지스트층 상에 직접 도포하는 것이 바람직하다. 이어서, TARC 조성물 중의 임의의 용매를 제거한다. TARC 층의 두께는 20~60 nm 정도인 것이 전형적이다.
- [0054] 이어서, 레지스트층은 소정의 방사선(예컨대, 193 nm 자외 방사선)에 패턴 형성 방식으로 노광된다. 상기 패턴 형성 방식 노광은 레지스트층 상에 위치한 마스크를 통해 수행된다. 193 nm UV 방사선에 있어서, 총 노광 에너지는, 바람직하게는 약 100 mJ/cm^2 이하, 더욱 바람직하게는 약 50 mJ/cm^2 이하(예컨대, $15 \sim 30 \text{ mJ/cm}^2$)이다.
- [0055] 소정의 패턴 형성 방식 노광 후, 상기 레지스트층을 소성하여 산 촉매 반응을 추가로 완성하고 노광된 패턴의 콘트라스트를 향상시키는 것이 전형적이다. 노광 후 소성은, 바람직하게는 약 $60 \sim 175^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게는 약 $90 \sim 160^\circ\text{C}$ 이다. 노광 후 소성은 약 30 초 내지 약 5 분 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0056] 노광 후 소성 후, 필요한 경우, 포지티브 레지스트의 경우 방사선에 노광된 레지스트 영역(또는 네가티브 레지스트의 경우 노광되지 않은 영역)을 선택적으로 용해시키는 알칼리성 수용액과 상기 레지스트층을 접촉시켜 소정의 패턴을 갖는 레지스트 구조체를 수득한다(현상시킨다). 바람직한 알칼리성 수용액(현상제)으로는 테트라메틸암모늄 히드록시드의 수용액이 있다. 이어서, 기판 상에 생성된 리소그래피 구조체를 건조시켜 임의의 잔류 현상제를 제거하는 것이 전형적이다. 본 발명의 TARC를 또한 상기 단계에서 현상제에 의해 용해시킨다.
- [0057] 이어서, 적합한 에칭제에 의해 당업계에 공지된 기법을 사용하여 에칭함으로써 기판의 하부의 재료의 노광된 부분으로 레지스트 구조체의 패턴을 전사시킬 수 있다; 상기 전사는 반응성 이온 에칭 또는 습식 에칭에 의해 수행하는 것이 바람직하다. 소정의 패턴을 전사시킨 후, 통상의 스트리핑 기법을 적용하여 임의의 잔류 레지스트를 제거할 수 있다. 대안적으로, 상기 패턴은 이온 주입에 의해 이온 주입된 재료에 패턴을 형성하여 전사할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 조성물이 유용할 수 있는 일반적인 리소그래피 공정의 예는 미국 특허 4,855,017호; 5,362,663호; 5,429,710호; 5,562,801호; 5,618,751호; 5,744,376호; 5,801,094호; 5,821,469호 및 5,948,570호에 개시되어 있으며, 이들 특허의 개시는 본 발명에서 참조 인용된다. 패턴 전사 공정의 또다른 예는 문헌[Chapters 12 and 13 of "Semiconductor Lithography, Principles, Practices, and Materials" by Wayne Moreau, Plenum Press, (1988)]에 기술되어 있으며, 이의 개시는 본 발명에서 참조 인용된다. 본 발명은 어떠한 특정 리소그래피 기법 또는 장치 구조물에 한정되지 않는다는 것이 이해되어야 한다.
- [0059] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 기술된다. 본 발명은 실시예의 특정 세부예에 의해 한정되지 않는다.

실시예

실시예 1

2-비닐나프탈렌과 tert-부틸 아크릴레이트의 공중합체(PVNTBA1(10/90))의 합성

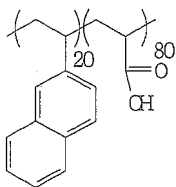
2-비닐나프탈렌 0.77 g, tert-부틸 아크릴레이트 5.77 g 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴)(AIBN) 개시제 0.41 g을 테트라히드로푸란(THF) 30 g에 용해시키고, 3목 플라스크에 투입하였다. 이어서, 상기 시스템을 N₂로 30 분 동안 퍼지 처리한 후, 온도를 70℃로 상승시켰다. 상기 반응을 70℃에서 N₂ 하에 밤새 수행하였다. 이어서, 용액을 탈이온(DI) 수 1000 ml에서 침전시켰다. 침전된 고체를 아세톤 ~35 g에 용해시키고, DI 수 1000 ml에서 재침전시켰다. 중합체를 수집하고 65℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 수율은 하기 예시되는 구조를 갖는 PVNTBA1(10/90) 81%였다.



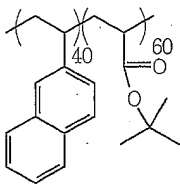
실시예 2

2-비닐나프탈렌과 tert-부틸 아크릴레이트의 공중합체(PVNTBA2(20/80)) 및 (PVNTBA3(40/60))의 합성

2-비닐나프탈렌과 tert-부틸 아크릴레이트의 비율이 상이한 2개의 공중합체를 반응 혼합물 중에 첨가된 반응물의 양을 제외하고 상기 실시예 1에서 기술된 바와 동일한 절차를 적용하여 합성하였다. PVNTBA2(20/80)의 합성의 경우에는 2-비닐나프탈렌 1.54 g, tert-부틸 아크릴레이트 5.13 g 및 AIBN 개시제 0.41 g을 THF 30 g에 용해시키는 반면, PVNTBA3(40/60)의 합성의 경우에는 2-비닐나프탈렌 3.08 g, tert-부틸 아크릴레이트 3.85 g 및 AIBN 개시제 0.41 g을 THF 30 g에 용해시켰다. PVNTBA2(20/80)에 대한 수율은 84%인 반면, PVNTBA3(40/60)에 대한 수율은 65%였다. 이들 중합체의 구조를 하기에 예시하였다.



PVNTBA2(20/80)



PVNTBA3(40/60)

실시예 3

2-비닐나프탈렌과 tert-부틸 아크릴레이트의 공중합체의 광학 특성

실시예 1 및 2에서 합성된 각각의 중합체들을 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 용해시켜 용액 중 고체 5 중량%를 수득하였다. 각각의 제조된 용액을 규소 웨이퍼 상에 스핀 코팅한 후, 110℃의 가열판 상에서 60 초 동안 소성하였다. 이어서, n 및 k 값을 제이.에이. 울람 주식회사(J.A. Woollam Co. Inc.) 제조의 VB-250 VASE Ellipsometer에 의해 측정하였다. 193 nm에 대해 측정된 상기 필름의 광학 특성을 하기 표에 나타내었다.

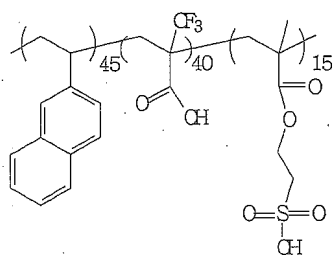
[0072]

샘플	중합체 조성물	193 nm에서의 n	193 nm에서의 k
1	PVNTBA1(10/90)	1.570	0.022
2	PVNTBA2(20/80)	1.533	0.047
3	PVNTBA3(40/60)	1.391	0.132

[0073] 실시예 4

[0074] 2-비닐나프탈렌, 2-(트리플루오로메틸)아크릴산 및 2-설포에틸메타크릴레이트의 삼량체(PVNTFASM(45/40/15))의 합성

[0075] 응축기, 온도계, 질소 입구 및 자석 교반기 막대가 구비되어 있는 둥근 바닥 플라스크에 2-비닐나프탈렌 단량체 (1.237 g, 0.00803 mol), 2-(트리플루오로메틸)아크릴산 단량체(1.0 g, 0.00719 mol), 2-설포에틸메타크릴레이트(0.519 g, 0.002678 mol), AIBN(0.176 g, 단량체 총 mol의 6%), 1-도데칸티올(0.108 g, 단량체 총 mol의 3%) 및 THF ~10 g을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 실온에서 교반하고, Ar 흐름에 의해 45 분 동안 버블링한 후, 가열 맨틀을 가동시켰다. 반응을 비활성 아르곤 분위기 하에서 밤새 70℃에서 수행하였다. 이어서, 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 헥산에서 침전시켰다. 고체를 수집하고 60℃의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 수율은 89%였다. 상기 중합체를 4-메틸-2-펜탄올 용액으로부터 스핀 코팅하고, 90℃의 가열판 상에서 60 초 동안 소성 하였다. 생성된 필름은 n 값이 1.377이고, k 값이 0.155였다. 상기 중합체 구조를 하기에 예시하였다.



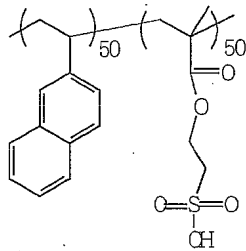
[0076]

[0077] PVNTFASM(45/40/15)

[0078] 실시예 5

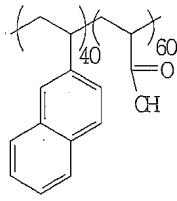
[0079] n 값이 1.5 이하인 일부 기타의 합성된 중합체

[0080] 상이한 양의 다양한 단량체를 배합한 몇몇 선택된 중합체를 실시예 1 또는 실시예 4에서 기술한 방법에 의해 합성한 후, 실시예 3에 기술된 방법에 의해 측정하였다. 이는 하기 나타내는 바와 같이 < 1.5의 n 값을 갖는 광학 특성을 나타내었다.



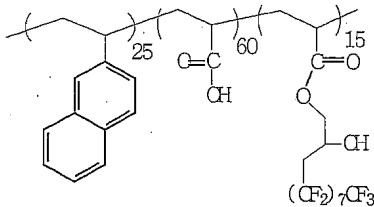
$$n = 1.483, k = 0.119$$

TARC-P1

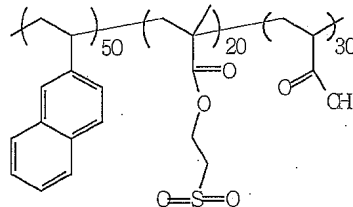


$$n = 1.374, k = 0.171$$

TARC-P2

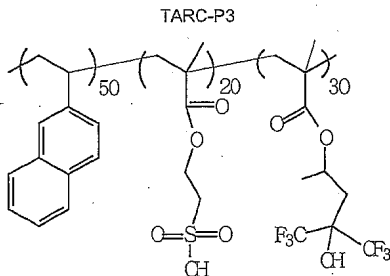


$$n = 1.404, k = 0.118$$



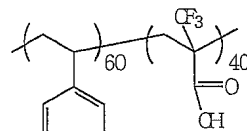
$$n = 1.417, k = 0.147$$

TARC-P4



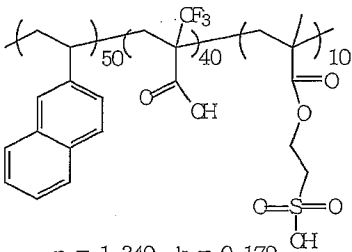
$$n = 1.432, k = 0.103$$

TARC-P5



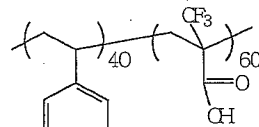
$$n = 1.339, k = 0.185$$

TARC-P6



$$n = 1.340, k = 0.179$$

TARC-P7



$$n = 1.395, k = 0.160$$

TARC-P8

실시예 6

레지스트 이미지 프로파일에 미치는 산성 모이어티의 영향

한 시판용 193 nm 레지스트, 제이에스알 컴파니(JSR company)의 AR1570J를 AR40을 함유하는 3개의 300 mm 규소 웨이퍼의 상부에 스핀 코팅하고, 130℃에서 60 초 동안 소성하였다. 수득한 레지스트 필름은 두께가 약 240 nm 였다. 상기 실시예 5에서 합성된 TARC-P3 및 TARC-P5 중합체를 1-부탄올에 용해시켜 2개의 1.1 중량% TARC 용액을 제조하였다. 이어서, 각각의 용액을 한 레지스트 코팅된 웨이퍼의 상부에 스피닝하고, 90℃의 가열판 상에서 60 초 동안 소성하였다. 한 웨이퍼를 비교예로서 어떠한 TARC도 없이 방치하였다. 두개의 코팅된 웨이퍼 상의 TARC 필름은 두께가 약 30 nm였다. 감쇄형 위상 반전 마스크(attPSM: attenuated phase shift mask)를 사용하는 NA가 0.75인 ASML PAS 5500/1200 193 nm 리소그래피 툴 상에서 리소그래피 노광을 수행하였다. 노광 후, 레지스트를 125℃에서 90 초 동안 소성하고, 이어서 0.263 N TMAH에 의해 60 초 동안 현상시켰다. SEM 사진은 TARC-P3 웨이퍼의 레지스트 이미지 상의 일부 스킨을 도시하였다. TARC-P5의 레지스트 이미지는 비교예의 웨이퍼에 비해 상부의 형상이 더 둥글다. 동일한 투여량에서 인쇄된 약간 여유 있는 245 nm 피치의 패턴(Cr 상의

118L245P)에서의 목표 80 nm 라인에 있어서, TARC-P5의 레지스트 이미지의 선폭은 91.48 nm인데 비해, 비교예는 77.01 nm였다.

[0086] 실시예 7

[0087] 변동 감소 평가

[0088] 실시예 4에서 합성된 PVNTFASM(45/40/15) 중합체를 4-메틸-2-펜탄올에 용해시켜 1.2 중량%의 고형분 함량을 수득하였다. 이어서, TARC로서 상기 용액을 레지스트 상부 상에 스핀 코팅하고 90℃의 가열판 상에서 60 초 동안 소성하여 임계 치수(CD) 변동을 감소시켰다. TARC 부재의 HMDS 프라이밍된 Si 웨이퍼의 상부 상에 스핀 코팅된 실험 193 nm 레지스트에 대해서 CD 변동 곡선을 수득하였다. > 50%의 변동 진폭을 확인하였다. 이어서, 상기 레지스트의 상부 상에 TARC로서 27 nm 두께의 PVNFASM(45/40/15) 중합체 필름을 적용하여 동일한 두께 범위(150~240 nm)의 동일한 레지스트 상에서 CD 변동 곡선을 생성하였다. < 8%의 변동 진폭을 수득하였다. 상기 변동 진폭의 감소는 본 발명의 조성물에 의해 제공된 현저한 반사방지 성능을 나타낸다.