



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월20일
(11) 등록번호 10-1203218
(24) 등록일자 2012년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-0059468
(22) 출원일자 2005년07월02일
심사청구일자 2010년06월29일
(65) 공개번호 10-2006-0049785
(43) 공개일자 2006년05월19일
(30) 우선권주장
60/585,119 2004년07월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040075895 A1
US4617057 A
EP0239108 A

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.
엘.씨.
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
갤러거 마이클 케이.
미국 매사추세츠 01748 호프킨턴 와싱턴 레인 15
웨이턴 제럴드 비.
미국 매사추세츠 01524 레이체스터 햄록 스트리트 62
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
최규팔, 이은선

심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 **침지 리소그래피 처리용 조성물 및 방법**

(57) 요약

본 발명은 침지 리소그래피 처리용 포토레지스트 조성물이 도포된 배리어층 조성물에 관한 것이다. 또 다른 측면으로, 신규 침지 리소그래피 처리 방법이 제공된다.

(72) 발명자

프로코포웁츠, 그레고리 피.

미국 매사추세츠 01523 랭카스터 디어순 로드 265

로버트슨 스튜어트 메이.

미국 매사추세츠 01545 쉬루즈베리 샌드파이버 드
라이브 27

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 기판상에 포토레지스트 조성물을 도포하고;
- (b) 포토레지스트 조성물상에 유기 배리어 조성물층을 도포한 후;
- (c) 단일 단계로, 도포된 포토레지스트 조성물 및 배리어층 조성물을 열처리하여 도포된 포토레지스트 조성물 및 배리어층 조성물로부터 용매를 제거하며;
- (d) 포토레지스트층을 활성화 조사선에 침지 노광시키는 단계를 포함하여 포토레지스트 조성물을 처리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 포토레지스트 조성물의 용매가 배리어층 조성물 도포전에 열처리에 의해 제거되지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 배리어 조성물이 Si 원자를 포함하는 수지를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 배리어 조성물이 실세스퀴옥산 또는 실록산 수지를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 배리어 조성물이 불소 원자를 포함하는 유기 수지를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 배리어 조성물이 방향족 그룹을 함유하지 않거나, 방향족 그룹을 함유하더라도 전체 조성물의 5 중량% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 배리어 조성물이 지르코니아 또는 하프니아를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 배리어 조성물이 지르코니아를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 배리어 조성물이 하프니아를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 배리어 조성물이 불소 원자를 포함하는 유기 수지를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 배리어 조성물이 방향족 그룹을 함유하지 않거나, 방향족 그룹을 함유하더라도 전체 조성물의 5 중량% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 배리어 조성물이 불소 원자를 포함하는 유기 수지를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는

방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 배리어 조성물이 방향족 그룹을 함유하지 않거나, 방향족 그룹을 함유하더라도 전체 조성물의 5 중량% 미만으로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0001] 본 발명은 침지 리소그래피 처리용 포토레지스트 조성물 위에 도포된 배리어층 조성물에 관한 것이다. 다른 측면으로, 신규 침지 리소그래피 처리 방법을 제공한다.
- [0002] 포토레지스트는 이미지를 기판으로 전달하는데 사용되는 감광성 필름이다. 포토레지스트의 코팅층은 기판 위에 형성되고, 포토레지스트층은 포토마스크를 통하여 활성 조사선에 노광된다. 상기 포토마스크는 활성 조사선에 불투명한 영역과 활성 조사선에 투명한 영역을 가진다. 활성 조사선에 대한 노광은 상기 포토레지스트 코팅의 광유발 화학변환을 일으켜, 포토마스크의 패턴을 상기 포토레지스트가 코팅된 기판으로 옮긴다. 노광 후에, 상기 포토레지스트는 기판의 선택적 처리를 허용하는 릴리프 이미지를 제공하기 위해 현상된다.
- [0003] 반도체 공업의 발달은 IC 장치가 평균 2년마다 2배씩 복잡해진다는 무어의 법칙에 의해 촉진되어왔다. 이것은 리소그래피적으로 패턴과 구조를 더 작은 피쳐(feature) 사이즈로 전달해야 하는 필요성을 생기게 한다.
- [0004] 더 작은 피쳐(feature) 사이즈를 얻는 방법 중 하나는 더 짧은 파장의 빛을 사용하는 것이다. 그러나, 193 nm 이하에서 투명한 물질을 찾는 것이 어렵기 때문에 필름에 더 많은 빛을 집중시키기 위해 단순히 액체를 사용함으로써 렌즈의 구경을 증가시키는 침지 리소그래피를 사용하는 것이 등장하였다. 침지 리소그래피는 이미지 장치(예, KrF 또는 ArF 스텝퍼)의 마지막 표면과 물 또는 다른 기판상의 첫번째 표면 사이에 위치하는 상대적으로 높은 굴절율의 유체를 사용한다.
- [0005] 침지 현미경은 물보다 큰 굴절율을 가지는 유체를 사용하여 렌즈의 구경을 증가시키는 방법으로서 보고되었었다. 상기 개량은 정량화될 수 있고, 최소 라인 너비(minimum line width), W는 다음 식에 의해 계산된다.
- [0006]
$$W = k_1 \lambda / NA$$
 식 1.
- [0007] 여기에서, k_1 은 해상도 인자이고, λ 는 빛의 파장이며, NA는 구경이다.
- [0008] 굴절율 1을 가지는 공기의 경우, 구경의 실제적 한계는 0.93이다. 1보다 큰 굴절율을 가지는 물질의 경우, 1보다 더 큰 NA는 다음 식에 근거해서 얻을 수 있다.
- [0009]
$$NA = n \sin(\alpha) = d / (2f)$$
 식 2.
- [0010] NA를 치환하면, 식은 다음과 같이 간단해진다.
- [0011]
$$W = k_1 \lambda / n \sin(\alpha)$$
 식 3.
- [0012] 여기에서, n 은 침지액의 굴절율이고, α 는 렌즈의 수용각이다. 따라서, 굴절율 1.47을 가지는 물의 경우, 193 nm의 파장의 빛을 적용하여 35 nm의 라인 너비가 가능하다.
- [0013] 현재, 대규모의 입증된 침지 리소그래피 시스템은 아직 존재하지 않는다. 예를 들어, *Chemical and Engineering News*, pages 18-24(June 28, 2004)를 참조.
- [0014] 신뢰할 수 있으며 편리한 포토레지스트 및 침지 리소그래피를 위한 이미지 처리방법이 분명 필요하다.
- [0015] 침지 리소그래피를 위한 새로운 물질 및 처리방법이 바람직하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0016] 본 발명은 침지 리소그래피를 위한 신규 조성물 및 처리 방법을 제공한다.
- [0017] 보다 상세하게는, 첫번째 측면으로, 본 발명은 상기 포토레지스트 조성물에 적용할 수 있고, 바람직하게는 최소한 상기 포토레지스트층의 성분이 침지 리소그래피 처리 방법에서 채택된 유체(예, 물)로 이동하는 것을 방지할 수 있는 신규한 오버코팅(탑코트 또는 배리어층) 조성물을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

- [0018] 본 발명의 바람직한 배리어층은 최소한 수지 백본에 하나 이상의 비불소화 수지와 같은 하나 이상의 비-용매 담체물질(구성성분)을 포함하는 것을 포함한다.
- [0019] 본 발명의 배리어 조성물은 다양한 물질을 포함할 수 있고, 바람직한 배리어 조성물 성분은 약 500, 1000, 1500, 또는 2000 달톤 이상의 분자량을 가지는 고분자 물질이다. 바람직한 배리어 조성물은 또한 리소그래피적으로 상당히 불활성인 것, 즉 노광전 및 노광후 열처리, 이미지화 또는 침지액과의 다른 반응 등의 전형적인 리소그래피 처리단계 중에 결합-깨짐 반응이 생기지 않는 물질을 포함한다.
- [0020] 바람직한 배리어 조성물은 Si 및/또는 헤테로 원자(특히, N, O 또는 S, 더 특히 O, S) 치환을 포함하는 수지를 포함한다. 추가적으로, 바람직한 배리어 조성물은 굴절율을 높이는 물질인 지코니아(zirconia) 및/또는 하프니아(hafnia)를 포함할 수 있다. 바람직한 배리어 조성물은 서브-300 nm 노광 조사(예, 248 nm) 또는 서브-200 nm 노광 조사(예 193 nm)에서 노광 조사의 지나친 흡수를 방지하기 위해 나프틸 또는 안쓰라세닐과 같은 방향족 그룹(예, 방향족 그룹이 전체 조성물에서 중 약 5, 4, 3, 2 또는 1wt%로 존재)을 실질적으로 가지지 않는다. 카보네이트, 에스테르, 에테르, 하이드록시 또는 다른 극성 그룹 치환을 포함하는 지방족 중합체(즉, 실질적으로 또는 전혀 방향족 그룹을 함유하지 않는 중합체)가 바람직하다. 침지 리소그래피 처리방법에 사용하는 특히 바람직한 배리어층은 하나 이상의 유기폴리실리시아(organopolysilicia) 물질 특히 하나 이상의 실세스퀴옥산(silsesquioxane) 또는 실록산(siloxane) 수지와 같은 Si 원자를 가지는 수지를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 특히 바람직한 배리어 조성물은 적어도 하나 이상의 물질이 하부 포토레지스트 조성물층으로부터 상기 침지액(예, 물 또는 다른 유형의 수용성 조성물)으로 이동하는 것을 억제할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 "침지액"이라는 용어는 침지 리소그래피를 수행하기 위해 노광수단과 포토레지스트로 코팅된 기판 사이에 위치하는 유체(예, 물)를 의미한다.
- [0022] 포토레지스트층으로부터 침지액층으로의 산의 이동은 특히 문제된다. 무엇보다도, 상기 침지액으로 이동하는 상기 산 또는 다른 포토레지스트 물질들은 상기 노광수단을 상하게 하고, 포토레지스트층에 형성되는 이미지의 해상도를 낮춘다.
- [0023] 만약 동일한 방법으로 처리되지만 배리어층을 가지지 않는 동일한 포토레지스트 시스템과 상대적으로 비교하여 상기 배리어층을 사용한 포토레지스트 시스템에서 감소된 양의 산 또는 유기 물질이 검출된다면, 상술한 바와 같이, 상기 배리어층은 포토레지스트 물질이 침지액으로 이동하는 것을 억제하는 것으로 생각될 것이다. 상기 침지액에서 포토레지스트 물질의 검출은 실시예 8에 기술된 방법으로 행해질 수 있으며, 상기 포토레지스트(배리어 조성물이 오버코팅되었거나 오버코팅되지 않은)에 대한 노광전 및 상기 침지액을 통해 상기 포토레지스트층을 노광하는 리소그래픽 처리 방법을 거친 후의 상기 침지액의 질량 분광 분석방법을 포함한다. 바람직하게는, 상기 배리어 조성물은 어떠한 배리어층(즉, 침지액가 직접 상기 포토레지스트층과 접촉한다)도 가지고 있지 않은 동일한 포토레지스트와 상대적으로 비교하여 상기 침지액에 존재하는 포토레지스트 물질(다시 말하자면, 질량 분광계에 의해 검출되는 산 또는 유기물)의 양이 적어도 10% 감소하였고, 보다 바람직하게는 상기 배리어 조성물은 어떠한 배리어층도 가지고 있지 않은 동일한 포토레지스트와 비교하여 상대적으로 상기 침지액에서 검출되는 포토레지스트 물질(다시 말하자면, 산 또는 유기물)을 적어도 20, 50 또는 100% 감소시킨다.
- [0024] 또 다른 측면으로, 본 발명은 침지 노광 프로토콜에 관한 새로운 리소그래피 처리방법을 제공한다. 본 발명의 바람직한 방법은 다음 단계들을 포함할 수 있다.
- [0025] 1) 포토레지스트 조성물을 반도체 웨이퍼와 같은 기판에 도포(예, 스핀 코팅에 의해서)한다. 상기 포토레지스트는 상기 웨이퍼 표면 위 또는 유기 혹은 무기 반사방지 조성물 또는 평탄화층 등과 같은 상기 웨이퍼 위에 미리 도포된 물질 위에 적합하게 도포될 수 있다.

- [0026] 2) 용매를 제거하기 위해 상기 도포된 포토레지스트 조성물을 선택적으로 열처리한다, 예를 들면 약 120℃ 또는 그 이하 온도에서, 약 30 내지 60초 동안 열처리한다. 본 발명의 바람직한 측면에서, 그러나, 상기 포토레지스트 조성물 용매는 배리어 조성물의 도포에 앞서 열처리로 제거되지 않는다.
- [0027] 3) 상기 포토레지스트 조성물 위에, 본 발명의 배리어 조성물을 도포한다, 예를 들면 스핀 코팅에 의해서 한다. 코팅된 기판은 그 후에 상기 배리어 조성물 및 바람직하게는 논의한 바와 같은 상기 포토레지스트 조성물, 아직 용매가 제거되지 않았다면, 의 용매를 제거하기 위해 열처리할 수 있다.
- [0028] 4) 오버코팅된 포토레지스트층을 노광수단과 상기 코팅된 기판 사이에 위치한 유체(예, 물을 포함하는 유체)와 함께 패턴이 형성된 활성화 조사선에 노광시킨다. 즉, 상기 노광수단과 상기 배리어 조성물층 사이에 위치한 유체에 의해 상기 포토레지스트층을 침지 노광시키는 것이다. 노광수단과 배리어 조성물층 사이에 위치한 상기 유체는 전형적으로 상기 배리어 조성물과 접촉한다.
- [0029] 또 다른 측면으로, 본 발명은 포토레지스트 조성물 성분(들)의 원치않는 이동이나 전달을 감소시키는 침지 노광 프로토콜에 관한 다른 리소그래픽 처리 방법을 제공한다. 이러한 방법은 일반적으로 포토레지스트 조성물층을 용매 조성물(수용성 또는 비-수용성)로 처리하거나 세정하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 배리어 조성물층은 상기 용매 조성물로 처리된 상기 포토레지스트 조성물층 위에 도포될 수 있다. 그러나, 배리어 조성물층의 사용은 불필요하다.
- [0030] 이러한 용매 조성물 처리 단계는 이어지는 노광과정에서 상기 침지액으로 이동할 수 있는 포토레지스트 조성물을 제거할 수 있다.
- [0031] 이러한 방법에서, 용매 조성물이 스핀 코팅과 같은 방법에 의해 포토레지스트 조성물층에 적합하게 도포된다. 용매 조성물 처리 단계에 앞서 선택적인 열처리 등을 통해 상기 포토레지스트 조성물층에서 용매를 제거할 수 있다. 상기 용매 처리 조성물은 수용성 조성물(예, 물 또는 물/유기 혼합물) 또는 비-수용성 성분일 수 있고, 하나 이상의 유기 용매, 바람직하게는 이소프로판올 등과 같은 하나 이상의 알콜 등과 같은 하나 이상의 극성 용매, 를 포함한다. 상기 처리단계를 위해 물/이소프로판올 용매 혼합물이 또한 바람직하다. 상기 용매 조성물은 추가적인 스피닝 및 상기 포토레지스트 조성물층 위에 도포된 상기 배리어 조성물에 의해 실질적으로 제거된다. 기재한 바와 같이, 바람직하게는, 배리어 조성물은 상기 용매 조성물-처리된 포토레지스트 조성물층 위에 스핀 코팅 등의 방법에 의해 도포될 수 있다.
- [0032] 바람직한 본 발명의 리소그래피 시스템의 이미지 파장은 서브-300 nm 파장, 예 248 nm, 및 서브-200 nm 파장, 예를 들어 193 nm를 포함한다. 특히 본 발명의 시스템에 사용되는 바람직한 포토레지스트는 광활성 성분(예, 하나 이상의 포토에시드(photoacid) 발생 화합물) 및 다음으로부터 선택되는 하나 이상의 수지를 포함할 수 있다.
- [0033] 1) 특히 248 nm에서의 이미지화에 적합한 화학중폭형 포지티브 레지스트를 제공하는 산 불안정성 그룹 들을 포함하는 페놀릭 수지. 특히 이러한 종류의 바람직한 수지는 다음을 포함한다: i) 미국 특허 6,042,997 및 5,492,793에 있는 개시되어 있는 중합체와 같이, 비닐페놀 및 알킬 아크릴레이트 또는 다른 비사이클릭 알킬 및 포토에시드에 의해 유발되는 반응을 하는 알리사이클릭 아크릴레이트로 구성되는 중합체 유닛을 포함하는 중합체, 여기에서 중합된 알킬 아크릴레이트 유닛은 포토에시드의 존재하에서 탈블록킹(deblocking) 반응을 할 수 있다. 포토에시드에 의해 유발되는 탈블록킹 반응을 하는 대표적인 알킬 아크릴레이트로는 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메트아크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메트아크릴레이트이다; ii) 미국 특허 6,042,997에 개시되어 있는 중합체와 같이, 비닐 페놀, 하이드록시 혹은 카복실 환 치환을 포함하지 않는 임의로 치환된 비닐 페놀(예, 스티렌) 및 상기 중합체 i)에 기재된 탈블록킹 그룹과 같은 알킬 아크릴레이트로 구성되는 중합체 유닛을 포함하는 중합체; 및 iii) 포토에시드와 반응하는 아세탈 또는 케탈 부위를 가지는 반복 유닛 및 페닐 또는 페놀릭 그룹과 같은 임의의 방향족 반복 유닛을 포함하는 중합체; 이러한 중합체는 미국 특허 5,929,176 및 6,090,526에 개시되어 있으며, i) 및/또는 ii) 및/또는 iii)의 혼합에 의한 것이다.
- [0034] 2) 특히 193 nm와 같은 서브-200 nm에서의 이미지화에 적합한 화학중폭형 포지티브 레지스트를 제공하는 실질적으로 또는 전혀 페닐 또는 다른 방향족 그룹을 가지지 않는 수지. 특히 이러한 종류의 바람직한 수지는 다음을 포함한다: i) 미국 특허 5,843,624 및 6,048,664에 개시되어 있는 중합체와 같이, 임의로 치환된 노보렌과 같은 비-방향족 사이클릭 올레핀(엔도사이클릭 이중 결합)의 중합체 유닛을 포함하는 중합체; ii) 미국 특허 6,057,083, 유럽 공개 출원 EP01008913A 및 EP00930542A1, 미국 출원 중인 09/143,462에 개시되어 있는 중합체

와 같이, 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메트아크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메트아크릴레이트 및 다른 논-사이클릭 알킬과 같은 알킬 아크릴레이트 유닛 및 알리사이클릭 아크릴레이트를 포함하는 중합체; 및 iii) 유럽 공개 특허 EP01008913A1 및 미국 특허 6,048,662에 개시되고, i) 및/또는 ii) 및/또는 iii)의 혼합에 의한 것과 같은 특허 중합된 무수 말레산 및/또는 무수 이타콘산과 같은 중합된 무수물 유닛을 포함하는 중합체.

[0035] 3) 수지는 헤테로 원자, 특히 산소 및/또는 황(그러나 무수물과는 다른, 즉 케토 환 원자를 포함하지 않는 유닛)을 가지는 반복 유닛을 포함하고, 바람직하게는 실제로 또는 전혀 어떠한 방향족 유닛을 가지지 않는다. 바람직하게는, 상기 헤테로알리사이클릭 유닛은 상기 수지 백본에 융합되고, 더 바람직하게는 상기 수지는 노보렌 그룹 및/또는 무수 말레산 혹은 무수 이타콘산의 중합에 의해 제공되는 무수물 유닛의 중합에 의해 제공되는 융합된 탄소 알리사이클릭 유닛을 포함한다. 그러한 수지는 PCT/US01/14914 및 미국 출원 09/567,634에 개시되어 있다.

[0036] 4) 수지는 불소 치환(플루오로중합체)을 포함하고, 테트라플루오로에틸렌, 플루오로-스티렌 화합물과 같은 불소화된 방향족 그룹, 및 헥사플루오로알콜 부위를 가지는 화합물 등의 중합에 의해서 제공된다. 그러한 수지의 예는 PCT/US99/21912 등에 개시되어 있다.

[0037] 본 발명은 포토레지스트 릴리프 이미지를 형성하는 방법 및 전자 장비를 생산하는 방법을 추가로 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 배리어층 조성물이 단독으로 또는 포토레지스트 조성물과 조합하여 코팅된 기판을 포함하는 신규 제품을 제공한다.

[0038] 본 발명의 다른 측면은 아래쪽에 기재되어 있다.

[0039] 상술한 바와 같이, 첫번째 측면에서, 포토레지스트 조성물을 처리하는 방법은 다음을 포함한다:

[0040] (a) 기판위에 포토레지스트 조성물을 도포하는 단계;

[0041] (b) 상기 포토레지스트 조성물상에 불소화 백본 치환된 수지 이외의 하나 이상의 성분을 포함하는 배리어 조성물을 도포하는 단계;

[0042] (c) 상기 포토레지스트층을 포토레지스트 조성물용 활성화 조사선에 침지 노광시키는 단계.

[0043] 이러한 방법에서, 바람직하게는 상기 배리어 조성물은 하나 이상의 비-불소화된 수지를 포함한다. 또한, 상기 배리어 조성물은 하나 또는 그 이상의 유기 폴리실리카 수지와 같은 Si를 가지는 하나 이상의 수지를 포함한다. 또 다른 측면에서, 상기 배리어 조성물은 에스테르, 에테르, 설폰 또는 설파이드 그룹을 가지는 하나 이상의 수지를 포함한다. 상기 배리어 조성물은 또한 불소 치환을 포함하는 성분을 가질 수 있으며, 하나 이상의 수지와 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.

[0044] 이러한 방법에서, 약 1 내지 약 2 사이의 굴절율을 가지는 유체는 노광하는 동안 노광수단과 상기 배리어 조성물 사이에서 적절하게 유지된다. 다양한 포토레지스트가 본 발명의 이러한 방법들에 사용될 수 있다, 예를 들면 화학중폭형 포지티브-작용성 포토레지스트 및 네거티브-작용성 포토레지스트.

[0045] 본 발명의 이러한 방법의 여러 측면에서, 상기 포토레지스트 조성물은 상기 배리어 조성물을 도포하기 전에 열처리되지 않을 것이다. 또한, 본 발명의 이러한 방법의 여러 측면에서, 포토레지스트 조성물 및 배리어 조성물로 도포된 기판은 상기 도포된 포토레지스트 조성물 및 배리어 조성물에서 용매를 제거하기 위해 노광 전에 열처리된다.

[0046] 본 발명의 바람직한 측면에서, 상기 배리어 조성물은 하나 이상의 성분이 포토레지스트 조성물에서 상기 배리어 조성물과 노광에 사용되는 노광수단 사이에 위치한 유체로 이동하는 것을 억제한다.

[0047] 본 발명의 방법 및 시스템은 다양한 이미지화 파장과 함께 사용될 수 있다, 예를 들면, 248 nm와 같은 300 nm 이하의 파장 또는 193 nm와 같은 200 nm 이하의 파장의 가지는 조사선.

[0048] 또 다른 구체예에서, 다음을 포함하는 포토레지스트 처리 방법이 제공된다. (a) 기판 위에 포토레지스트 조성물을 도포하는 것; (b) 상기 도포된 포토레지스트 조성물을 유체 조성물을 가지고 처리하는 것; 및 (c) 상기 포토레지스트층을 포토레지스트 조성물용 활성화 조사선에 침지 노광시키는 것. 상기 포토레지스트 조성물은 수용성 유체 조성물 및 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 유체 조성물을 포함하는 다양한 유체 조성물로 처리될 수 있다. 다른 측면에서, 배리어 조성물은 상기 처리된 포토레지스트 조성물층 위에 도포될 수 있고, 바람직하게는, 전술한 바와 같이, 배리어 조성물은 하나 이상의 비-불소화된 수지, 및/또는 하나 이상의 유기 폴리실리

카 수지와 같은 하나 이상의 Si를 포함하는 하나 이상의 수지를 포함한다.

[0049] 또 다른 구체예에서, 코팅된 기관 시스템과 같은 침지 리소그래피 시스템은 다음을 포함한다: 기관위에 다음을 가진다: 1) 포토레지스트 조성물의 코팅층; 및 2) 하나 이상의 비-불소화된 성분을 포함하고 상기 포토레지스트 조성물층 상에 도포하는 배리어 조성물의 코팅층; 및 3) 침지 포토리소그래피 노광수단. 상기 처리된 포토레지스트 조성물층 위에 도포되는 상기 배리어 조성물은 전술한 바와 같이 하나 이상의 비-불소화된 수지 및/또는 하나 이상의 유기 폴리실리카 수지와 같은 Si를 포함하는 하나 이상의 수지를 포함한다.

[0050] 침지 포토리소그래피 처리의 하부(underlying) 포토레지스트 조성물과의 사용에 적합한 본 발명의 특히 바람직한 유기 배리어 코팅 조성물은 하나 이상의 실세퀴옥산 및 하나 이상의 불소화 유기 수지를 포함할 수 있다.

[0051] *배리어 조성물*

[0052] 전술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 배리어층은 적어도 수지 백본을 따라서 비-불소화된 하나 이상의 수지와 같은 하나 이상의 비-용매 담체 물질(성분)을 가지는 것들을 포함한다. 그러한 백본이 불소로 치환된 수지는 테트라플루오로에틸렌 등과 같은 불소로 치환된 올레핀의 중합에 의해서 전형적으로 제공된다. 적어도 어떤 측면에서, 본 발명의 배리어 조성물은 하나 이상의 불소 원자를 가지는 $-C(OH)(CF_3)_2$, 펜던트 알킬 또는 펜던트 알리사이클릭 그룹(예, 융합된 또는 비-융합된 노보닐, 펜던트 아다만틸리 등)과 같은 불소 치환체에 의해 치환된 수지를 포함할 수 있다.

[0053] 본 발명의 배리어 조성물은 다양한 물질을 포함할 수 있고, 바람직한 배리어 조성물 성분은 약 500, 1000, 1500 또는 2000 달톤 이상의 분자량을 가지는 물질과 같은 고분자 물질이다. 바람직하게는 상기 배리어 조성물은 실질적으로 리소그래픽적으로 불활성인 물질, 즉 노광전 및 노광후 열처리, 이미지화 또는 침지액과의 다른 반응들의 전형적인 리소그래피 처리단계 중에 결합-깨짐 반응이 생기지 않는 물질만을 포함한다.

[0054] 바람직한 배리어 조성물은 Si 및/또는 헤테로 원자(특히, N, O 또는 S, 더 특히 O, S) 치환 또는 지코니아(zirconia) 또는 하프니아(hafnia)와 같이 전술한 다른 치환을 포함한다. 바람직한 배리어 조성물은 또한 서브-300 nm 노광 조사(예, 248 nm) 또는 서브-200 nm 노광 조사(예 193 nm)에서 노광 조사의 지나친 흡수를 방지하기 위해 페닐, 나프틸 또는 안트라세닐과 같은 방향족 그룹을 실질적으로 가지지 않는다. 또한, 카보네이트, 에스테르, 에테르, 하이드록시 또는 다른 극성 그룹 치환을 적절하게 포함하는 지방족 중합체가 바람직하다. 특히 침지 리소그래피 처리에 사용하는 바람직한 배리어층은 Si 원자를 가지는 수지를 포함한다.

[0055] 바람직한 배리어 조성물층은 193 nm에서 약 1.47 또는 그 이상의 굴절율을 가지는 것을 포함하여 약 1.4 또는 그 이상의 굴절율을 가질 수 있다. 추가적으로, 특정 시스템에서 상기 굴절율은, 배리어 조성물에서 수지 성분의 비율이나 수지 성분을 바꾸는 것을 포함하여, 상기 배리어 조성물의 상기 수지의 조성물을 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 예를 들면, 배리어층에서 유기물질의 양을 늘리게 되면 상기층의 굴절율이 증가할 수 있다.

[0056] 바람직한 배리어층 조성물은 표적 노광 파장(예: 193 또는 248 nm)에서 포토레지스트의 굴절율과 침지 유체 굴절율 사이의 굴절율을 가질 것이다.

[0057] 특히 바람직한 배리어 조성물은 이소프로판올 및 에탄올과 같은 극성 용매에 적절히 용해되는 유기 폴리실리카 필름 조성물을 포함한다. 이러한 유기 폴리실리카 필름은 하나 이상의 유기 실란 및 하나 이상의 실리콘-함유 가교제를 부분 축합하여 제조될 수 있으며, 여기에서 가교제는 4개를 초과하는 가수분해 그룹을 함유한다. 특히 적합한 실리콘-함유 가교제는 5 또는 6개의 가수분해 그룹을 함유한다. 본 원에 사용된 용어 "부분 축합물"은 추가의 축합 반응으로 분자량을 증가시킬 수 있는 실란 올리고머 또는 예비중합체 또는 가수분해물을 의미한다.

[0058] 이러한 유기 폴리실리카 부분 축합물은 a) 하나 이상의 식 (I) R_aSiY_{4-a} 의 실란 및 하나 이상의 식 (II) $R^1_b(R^2O)_{3-b}Si(R^3)_cSi(OR^4)_{3-d}R^5_d$ 의 실란을 포함하는 혼합물을 염기성 촉매의 존재하에 반응시키고; b) 혼합물을 산성 존재하에 반응시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 적절히 제조될 수 있다(여기에서, R은 수소, (C_1-C_8) 알킬, (C_7-C_{12}) 아릴알킬, 치환된 (C_7-C_{12}) 아릴알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; Y는 가수분해 그룹이며; a는 1 내지 2의 정수이고; R^1 , R^2 , R^4 및 R^5 는 독립적으로 수소, (C_1-C_6) 알킬, (C_7-C_{12}) 아릴알킬, 치환된 (C_7-C_{12}) 아릴알킬, 아

릴 및 치환된 아릴중에서 선택되며; R^3 는 (C_1-C_{10}) 알킬, $-(CH_2)_h-$, $-(CH_2)_{h1}-E_k-(CH_2)_{h2}-$, $(CH_2)_h-Z$, 아릴렌, 치환된 아릴렌 또는 아릴렌 에테르이고; E는 산소, NR^6 또는 Z이며; Z는 아릴 또는 치환된 아릴이고; R^6 은 수소, (C_1-C_6) 알킬, 아릴 또는 치환된 아릴이고; b 및 d는 각각 0 내지 2의 정수이며; c는 0 내지 6의 정수이고; h, h1, h2 및 k는 독립적으로 1 내지 6의 정수이나; 단 R , R^1 , R^3 및 R^5 의 적어도 하나는 수소가 아니다.

[0059] 일례로, R은 (C_1-C_4) 알킬, 벤질, 하이드록시벤질, 페닐 또는 페닐, 보다 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소부틸, t-부틸 또는 페닐이다. Y에서 적합한 가수분해 그룹은 할로, (C_1-C_6) 알콕시, 아실옥시 등을 포함하나 이에만 한정되지 않고, 바람직한 것은 할로 및 (C_1-C_2) 알콕시이다. 식 (I)의 적합한 유기 실란에는 메틸 트리메톡시실란, 메틸 트리에톡시실란, 페닐 트리메톡시실란, 페닐 트리에톡시실란, 톨릴 트리메톡시실란, 톨릴 트리에톡시실란, 프로필 트리프로폭시실란, 이소프로필 트리에톡시실란, 이소프로필 트리프로폭시실란, 에틸 트리메톡시실란, 에틸 트리에톡시실란, 이소부틸 트리에톡시실란, 이소부틸 트리메톡시실란, t-부틸 트리에톡시실란, t-부틸 트리메톡시실란, 사이클로헥실 트리메톡시실란, 사이클로헥실 트리에톡시실란, 벤질 트리메톡시실란, 벤질 트리메톡시실란, 페닐 트리메톡시실란, 하이드록시벤질 트리메톡시실란, 하이드록시페닐에틸 트리메톡시실란 및 하이드록시페닐에틸 트리에톡시실란이 포함되나, 이들에만, 한정되지 않는다.

[0060] 식 (II)의 유기 실란은 바람직하게는 R^1 및 R^5 가 독립적으로 (C_1-C_4) 알킬, 벤질, 하이드록시벤질, 페닐 또는 페닐인 것을 포함한다. 바람직하게, R^1 및 R^5 는 메틸, 에틸, t-부틸, 이소부틸 또는 페닐이다. 일례로, R^3 는 (C_1-C_{10}) 알킬, $-(CH_2)_h-$, 아릴렌, 아릴렌 에테르 또는 $-(CH_2)_{h1}-E_k-(CH_2)_{h2}-$ 이다. 적합한 식 (II)의 화합물은 R^3 이 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌, 노보닐렌, 사이클로헥실렌, 페닐렌, 페닐렌 에테르, 나프틸렌 및 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 인 것을 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 또한, c는 1 내지 4이다.

[0061] 식 (II)의 적합한 유기 실란은 비스(트리메톡시실릴)메탄, 비스(트리에톡시실릴)메탄, 비스(트리페녹시실릴)메탄, 비스(디메톡시메틸실릴)메탄, 비스(디에톡시메틸실릴)메탄, 비스(디메톡시페닐실릴)메탄, 비스(디에톡시페닐실릴)메탄, 비스(메톡시디메틸실릴)메탄, 비스(에톡시디메틸실릴)메탄, 비스(메톡시디페닐실릴)메탄, 비스(에톡시디페닐실릴)메탄, 비스(트리메톡시실릴)에탄, 비스(트리에톡시실릴)에탄, 비스(트리페녹시실릴)에탄, 비스(디메톡시메틸실릴)에탄, 비스(디에톡시메틸실릴)에탄, 비스(디메톡시페닐실릴)에탄, 비스(디에톡시페닐실릴)에탄, 비스(메톡시디메틸실릴)에탄, 비스(에톡시디메틸실릴)에탄, 비스(메톡시디페닐실릴)에탄, 비스(에톡시디페닐실릴)에탄, 1,3-비스(트리메톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리에톡시실릴)프로판, 1,3-비스(트리페녹시실릴)프로판, 1,3-비스(디메톡시메틸실릴)프로판, 1,3-비스(디에톡시메틸실릴)프로판, 1,3-비스(디메톡시페닐실릴)프로판, 1,3-비스(디에톡시페닐실릴)프로판, 1,3-비스(메톡시디메틸실릴)프로판, 1,3-비스(에톡시디메틸실릴)프로판 및 1,3-비스(메톡시디페닐실릴)프로판을 포함하나, 이에 한정되지 않는다.

[0062] 적합한 유기 폴리실리카 물질에는 실세스퀴옥산, 부분 축합 할로실란 또는 예컨대 수평균분자량 500 내지 20,000의 테트라에톡시실란을 제어 가수분해로 부분 축합한 것과 같은 알콕시실란, $RSiO_3$, $O_3SiRSiO_3$, R_2SiO_2 및 $O_2SiR_3SiO_2$ (여기에서, R은 유기 치환체이다)의 조성을 갖는 유기적으로 변형된 실리케이트 및 모노머 단위로 $Si(OR)_4$ 를 가지는 부분 축합 오르토실리케이트를 포함하나, 이에 한정되지 않는다. 실세스퀴옥산은 $RSiO_{1.5}$ 타입의 중합 실리케이트 물질이다(여기에서, R은 유기 치환체이다). 적합한 실세스퀴옥산은 알킬 실세스퀴옥산, 아릴 실세스퀴옥산, 알킬/아릴 실세스퀴옥산 혼합물 및 알킬 실세스퀴옥산의 혼합물이다. 실세스퀴옥산 물질은 실세스퀴옥산의 단일중합체, 실세스퀴옥산의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 물질은 일반적으로 상업적으로 입수가능하거나, 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

[0063] 다른 구체예에서, 유기 폴리실리카 물질은 상술된 실리кон-함유 모노머 이외에 다양한 다른 모노머를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유기 폴리실리카 물질은 제 2의 가교제 및 카보실란 부분을 추가로 포함할 수 있다.

[0064] 적합한 제 2의 가교제는 실리кон-함유 물질에 대해 공지된 임의의 가교제일 수 있다. 전형적인 제 2의 가교제는 식 (III) $M^n(OR^{11})_n$ 의 실란을 포함한다(여기에서, M은 알루미늄, 티탄, 지르콘, 하프늄, 실리кон, 마그네슘 또는

붕소이고; R^{11} 은 (C_1-C_6) 알킬, 아실 또는 $Si(OR^{12})_3$ 이며; R^{12} 는 (C_1-C_6) 알킬 또는 아실이고; n 은 M 의 원자가이다).

다른 구체예에서, R^{11} 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸이다. 다른 예로, M 은 알루미늄, 티탄, 지르콘, 하프늄 또는 실리콘이다. 당업자들은 이들 제 2의 가교제의 배합물이 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 식 (I) 및 (II)의 실란 혼합물 대 제 2의 가교제 또는 유기 실란의 비는 전형적으로 99:1 내지 1:99, 바람직하게는 95:5 내지 5:95, 보다 바람직하게는 90:10 내지 10:90이다.

[0065] 카보실란 부분은 $(Si-A)_x$ 구조(여기에서, A 는 치환되거나 비치환된 알킬렌 또는 아릴렌이다), 예를 들어 SiR_3CH_2- , SiR_2CH_2- , $=SiRCH_2-$ 및 $\equiv SiCH_2-$ 와 같은 $(Si-C)_x$ 구조를 갖는 부분(여기에서, R 은 보통 수소이나, 유기 또는 무기 래디칼일 수 있다)을 의미한다. 적합한 무기 래디칼은 유기 실리콘, 실록실 또는 실라닐 부분을 포함한다. 이들 카보실란 부분은 전형적으로 분지된 복합 구조 방식으로 연결된 "헤드-투-테일(head-to-tail)", 즉 $Si-C-Si$ 결합이다. 특히 유용한 카보실란 부분은 반복 단위 (SiH_xCH_2) 및 $(SiH_{y-1}(CH=CH_2)CH_2)$ (여기에서, x 는 0 내지 3이고, y 는 1 내지 3이다)를 가지는 것이다. 이들 반복 단위는 유기 폴리실리카 수지에 1 내지 100,000, 바람직하게는 1 내지 10,000의 수로 존재할 수 있다. 적합한 카보실란 전구체는 미국 특허 제 5,153,295호(Whitmarsh 등) 및 6,395,649호(Wu)에 기재된 것이다.

[0066] 유기 폴리실리카 부분 축합물은 식 (I)의 것과 같은 하나 이상의 삼- 또는 이작용성 유기 실란, 식 (II)의 것과 같은 하나 이상의 실란-함유 가교제 및 전형적으로 물을 실란을 가수분해(또는 부분 축합)하기에 충분한 시간동안 반응시켜 목적하는 중량 평균 분자량의 부분 축합물을 형성함으로써 제조될 수 있다. 전형적으로, 반응 온도는 에탄올 비등점으로 인해 78 내지 80 °C이다. 수분 함량은 전형적으로 0.1 내지 2.0 몰당량, 보다 전형적으로 0.25 내지 1.75 몰당량, 보다 더 전형적으로 0.75 내지 1.5 몰당량이다. 산성 또는 염기성 촉매가 전형적으로 사용된다. 적합한 산 및 염기에는 각각 염산 및 테트라메틸암모늄 하이드록사이드와 같은 강산 및 강염기 및 각각 아세트산 및 트리에틸아민과 같은 약산 및 염기가 포함된다. 전형적으로, 염산과 같은 강산 촉매가 실란의 축합 반응 및 가수분해를 촉매화하기 위해 사용된다. 실란 및 물은 전형적으로 0.5 내지 48 시간동안 반응되며, 더 짧거나 긴 시간이 이용될 수 있다. 특히 적합한 반응 시간은 1 내지 24 시간이다. 실란의 몰비는 광범위하게 달라질 수 있다. 식 (I)의 하나 이상의 실란 대 식 (II)의 하나 이상의 실란의 몰비는 99:1 내지 1:99, 특히 95:5 내지 5:95, 보다 특히 90:10 내지 10:90, 및 보다 특히 80:20 내지 20:80이다.

[0067] 배리어층 조성물에 사용하기에 적절한 유기 폴리실리카 부분 축합물은 다양한 분자량을 가질 수 있다. 전형적으로 부분 축합물의 중량 평균 분자량은 $\leq 20,000$ 이고, 보다 고분자량의 것을 사용할 수 있다. 더욱 전형적으로 부분 축합물의 중량 평균 분자량은 $\leq 15,000$ 이고, 보다 더 전형적으로 $\leq 10,000$, 가장 전형적으로 $\leq 5,000$ 이다.

[0068] 유기 폴리실리카 부분 축합물을 형성한 다음, 산성 촉매를 임의로 제거한 후, 안정화제를 부분 축합물에 임의로 가할 수 있다. 이와 같은 안정화제는 바람직하게 유기산이다. 적어도 2개의 탄소를 갖고 산 해리 상수("pKa")가 25°C에서 약 1 내지 약 4인 유기산이 적절하다. 바람직한 유기산의 pKa는 약 1.1 내지 약 3.9, 보다 바람직하게 약 1.2 내지 약 3.5이다. 킬레이트화제로 작용할 수 있는 유기산이 바람직하다. 킬레이트 유기산은 폴리 카복실산, 예로서, 디-, 트리-, 테트라-, 및 보다 고도의 카복실산, 및 하나 이상의 하이드록실, 에테르, 케톤, 알데하이드, 아민, 아마이드, 이민, 티올 등으로 치환된 카복실산을 포함한다. 바람직한 킬레이트 유기산은 폴리 카복실산 및 하이드록시-치환된 카복실산이다. 용어 "하이드록시-치환된 카복실산"은 하이드록시-치환된 폴리 카복실산을 포함한다. 적절한 유기산은 제한하는 것은 아니지만, 옥살산, 말론산, 메틸말론산, 디메틸말론산, 말레산, 말산, 시트랄산, 타르타르산, 프탈산, 시트르산, 글루타르산, 글리콜산, 락트산, 피루브산, 옥살아세트산, 케토글루타르산, 살리실산 및 아세트아세트산을 포함한다. 바람직한 유기산은 옥살산, 말론산, 디메틸말론산, 시트르산 및 락트산이고 더욱 바람직하게는 말론산이다. 유기산의 혼합물이 본 발명에서 유리하게 사용될 수 있다. 당업자들은 폴리 카복실산이 화합물의 각 카복실산 부위에 대한 pKa 값을 갖는다는 것을 이해할 것이다. 유기산이 본 발명에 적절히 사용되기 위해서는 폴리 카복실산에 있어 pKa 값중 하나만이 25°C에서 1 내지 4 범위이어야 한다. 안정화제는 전형적으로 1 내지 10,000 ppm 및 바람직하게 10 내지 1000 ppm의 양으로 사용된다. 안정화제는 물질이 추가적으로 축합되는 것을 지연시키고 부분 축합물의 반감기를 연장시키는 작용을 한다.

[0069] 상술한 바와 같이, 다양한 다른 물질이 또한 본 발명의 배리어층 조성물의 성분으로 유용할 것이다. 더욱 특히, 퍼플루오로-백본 치환을 포함하지 않는 적절한 유기 폴리머가 폴리(알킬렌 옥사이드)모노머, 폴리(메트)아크릴산, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리방향족(메트)아크릴레이트, 비닐 방향족 모노머, 질소-함유 화합물 및 그의 티오-유사체, 치환된 에틸렌 모노모, 및 이들의 배합물과 같은 비 광흡수 덩 UV 중합체로부터 선택될 수

있으나, 이들에만 한정되지 않는다.

[0070] 특히 유용한 비-불소화 유기 중합체는 중합 단위로 실릴 함유 모노머 및 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머로부터 선택된 적어도 하나의 화합물 및 하나 이상의 가교제를 포함하는 것이다. 이러한 포로젠은 미국 특허 제 6,271,273호에 기술되어 있다. 적절한 실릴 함유 모노머에는 비닐트리메틸실란, 비닐트리에틸실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리메톡시실릴프로필(메트)아크릴레이트, 디비닐실란, 트리비닐실란, 디메틸디비닐실란, 디비닐메틸실란, 메틸트리비닐실란, 디페닐디비닐실란, 디비닐페닐실란, 트리비닐페닐실란, 디비닐메틸페닐실란, 테트라비닐실란, 디메틸비닐디실록산, 폴리(메틸비닐실록산), 폴리(비닐하이드로실록산), 폴리(페닐비닐실록산), 알릴옥시-t-부틸디메틸실란, 알릴옥시트리메틸실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리-이소-프로필실란, 아릴트리메톡시실란, 알릴트리메틸실란, 아릴트리페닐실란, 디에톡시 메틸비닐실란, 디에틸메틸비닐실란, 디메틸 에톡시비닐실란, 디메틸 페닐비닐실란, 에톡시 디페닐비닐실란, 메틸 비스(트리메틸실릴옥시)비닐실란, 트리아세톡시비닐실란, 트리에톡시비닐실란, 트리에틸비닐실란, 트리페닐비닐실란, 트리스(트리메틸실릴옥시)비닐실란, 비닐옥시트리메틸실란 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들에만 한정되지 않는다. 본 발명의 포로젠 형성에 유용한 실릴 함유 모노머의 양은 사용하는 모노머 총 중량에 기초하여 전형적으로 1 내지 99 wt%이다. 실릴 함유 모노머가 1 내지 80 wt%의 양으로 존재하는 것이 바람직할 것이며, 더욱 바람직하게는 5 내지 75 wt%이다.

[0071] 적절한 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머에는 폴리(프로필렌 옥사이드) 모노머, 폴리(에틸렌 옥사이드) 모노머, 폴리(에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드) 모노머, 폴리(프로필렌 글리콜)(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜)알킬 에테르(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜)페닐 에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜)4-노닐페놀 에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜)(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜)알킬 에테르(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌 글리콜)페닐 에테르 (메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌/에틸렌 글리콜)알킬 에테르(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물이 포함되나 이들에만 한정되지 않는다. 바람직한 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머는 트리메토일몰프로판 에톡실레이트 트리(메트)아크릴레이트, 트리메토일몰프로판 프로폭실레이트 트리(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르 아크릴레이트 등을 포함한다. 특히 적절한 폴리(프로필렌 글리콜)메틸 에테르 아크릴레이트 모노머는 200 내지 2000 범위의 분자량을 갖는 것이다. 본 발명에 유용한 폴리(에틸렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드) 모노머는 선형, 블록 또는 그래프트(graft) 공중합체이다. 전형적으로 이러한 모노머의 중합도는 1 내지 50, 바람직하게 2 내지 50이다. 전형적으로, 본 발명의 포로젠에 유용한 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머의 양은 사용하는 모노머의 총 중량에 기초하여 1 내지 99 wt%이다. 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머의 양은 바람직하게 2 내지 90 wt%, 보다 바람직하게 5 내지 80 wt%이다.

[0072] 실릴 함유 모노머 및 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머는 단독으로 또는 배합되어 본 발명의 포로젠을 형성할 수 있다. 일반적으로 유전체 매트릭스와 포로젠을 적합화시키기 위하여 요구되는 실릴 함유 모노머 또는 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머의 양은 매트릭스에 바람직한 포로젠 적재 수준, 유기 폴리실리카 유전체 매트릭스의 특정 조성 및 포로젠 폴리머의 조성에 의존한다. 실릴 함유 모노머 및 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머의 배합물을 사용하는 경우, 한 모노머의 양은 다른 모노머의 양이 증가함에 따라 감소할 수 있다. 따라서, 배합물에서 실릴 함유 모노머의 양이 증가함에 따라 배합물중 폴리(알킬렌 옥사이드) 모노머의 양이 감소할 수 있다.

[0073] 가교제의 예에는 트리비닐벤젠, 디비닐톨루엔, 디비닐피리딘, 디비닐나트탈렌 및 디비닐크실렌; 및 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트릴메틸올프로판 트리아크릴레이트 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리비닐사이클로헥산, 알릴 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 디비닐 벤젠, 글리시딜 메타크릴레이트, 2,2-디메틸프로판 1,3-디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 200 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 600 디메타크릴레이트, 폴리(부탄디올) 디아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리에톡시 트리아크릴레이트, 글리세릴 프로폭시 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라메타크릴레이트, 디펜타에리스리톨 모노하이드록시펜타아크릴레이트 이들의 혼합물이 포함되나 이들에만 한정되지 않는다. 가교 결합할 수 있는 실릴 함유 모노머는 또한 가교제로서 사용될 수 있고, 제한하는 것은 아니지만, 디비닐실

란, 트리비닐실란, 디메틸디비닐실란, 디비닐메틸실란, 메틸트리비닐실란, 디페닐디비닐실란, 디비닐페닐실란, 트리비닐페닐실란, 디비닐메틸페닐실란, 테트라비닐실란, 디메틸비닐디실록산, 폴리(메틸비닐실록산), 폴리(비닐하이드로실록산), 폴리(페닐비닐실록산), 테트라알릴실란, 1,3-디메틸테트라비닐디실록산, 1,3-디비닐 테트라메틸디실록산 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0074] 배리어 조성물을 제조하고 캐스트(cast)하기 위한 바람직한 용매 물질은 배리어층 조성물의 성분(들)(예: 하나 이상의 수지)을 용해하거나 분산시키지만 하부(underlying) 포토레지스트 층은 용해시키지 않는 것이다. 더욱 특히, 배리어 조성물을 제조하기에 적절한 용매는 하나 이상의 알콜, 예컨대 이소프로판올, n-부탄올, 프로필렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜을 포함하나, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 지방족 및 방향족 탄화수소, 예를 들어 도데칸, 이소옥탄, 메시틸렌 및 크실렌과 같은 비극성 용매가 사용될 수 있다.

[0075] 배리어 조성물은 적합하게는 하나 이상의 고체 성분(예: 하나 이상의 수지)을 상술된 바와 같은 하나 이상의 극성 용매 또는 상술된 바와 같은 지방족 및 방향족 탄화수소와 같은 하나 이상의 비극성 용매에서 혼합하여 제조될 수 있다. 본 발명의 배리어 조성물의 제조에 대해 예시하고 있는 이후 실시예를 참조하기 바란다.

[0076] 특별히 다른 지시가 없는 한, 본 원에 사용된 다음 약자는 하기와 같은 의미를 갖는다: °C = 섭씨온도; μm = 미크론 = 마이크로미터; UV = 자외선; rpm = 분당회전; min = 분; hr. = 시간; nm = 나노미터; g = 그램; wt% = 중량%; L = 리터; mL = 밀리리터; ppm = 백만분율; GPa = 기가파스칼; Mw = 중량 평균 분자량; Mn = 수 평균 분자량.

[0077] 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴 둘 다를 포함하고, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 둘 다를 포함한다. 마찬가지로, 용어 "(메트)아크릴아미드"는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 둘 다를 의미한다. "알킬"은 선형, 직쇄 및 사이클릭 알킬을 포함한다. "중합체"는 단일중합체 및 공중합체 둘 다를 의미한다. 용어 "올리고머"는 다이머, 트리머, 테트라머 등을 포함한다. "모노머"는 중합가능한 에틸렌적으로 또는 아세틸렌적으로 불포화된 화합물을 의미한다. 이러한 모노머는 하나 이상의 이중 또는 삼중 결합을 포함할 수 있다. "가교제" 및 "가교결합제"는 본 명세서를 통해 혼용하여 사용되며, 중합가능한 2 이상의 그룹을 가지는 화합물을 의미한다. 본 원에 사용된 용어 "경화"는 중합, 축합 또는 화합물의 분자량을 증가시키는 임의의 다른 반응을 말한다. 용매 제거 단계 단독으로는 본 명세서에 사용된 "경화"로 고려되지 않는다. 그러나, 용매 제거 및 예를 들어 중합 두 단계를 포함하는 단계는 본 원에 사용된 용어 "경화"에 속한다.

[0078] 용어 "유기 폴리실리카" 물질(또는 유기 실록산)은 실리콘, 탄소, 산소 및 수소 원자를 포함하는 물질을 의미한다. 본 원에 사용된 "실란"은 가수분해 및/또는 축합을 겪을 수 있는 실리콘-함유 물질을 말한다. 각 단어는 단수 및 복수 개념을 내포한다.

[0079] 포토레지스트

[0080] 각종 포토레지스트 조성물이 배리어층 조성물과 함께 본 발명의 공정에 사용될 수 있다.

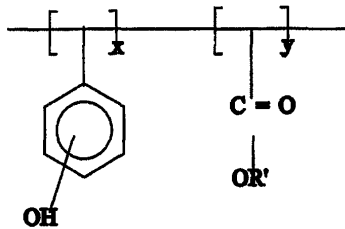
[0081] 상술된 바와 같이, 본 발명에 따라 사용하기에 바람직한 포토레지스트는 포지티브(positive)-작용성 또는 네거티브(negative)-작용성의 화학중폭형 포토레지스트, 즉 포토에시드-촉진된 가교결합 반응으로 레지스트의 코팅층의 노광 영역을 비노광 영역보다 현상액에 덜 용해되도록 하는 네거티브-작용성 레지스트 조성물 및 하나 이상의 조성물 성분(들)에 있는 산 불안정성 그룹의 포토에시드-촉진된 탈보호 반응으로 레지스트의 코팅층의 노광 영역을 비노광 영역보다 수성 현상액에 잘 용해되도록 하는 포지티브-작용성 레지스트 조성물을 포함한다. 에스테르의 카복실 산소에 공유적으로 결합된 삼차 비사이클릭 알킬 탄소(예: t-부틸) 또는 삼차 알리사이클릭 탄소(예: 메틸아다만틸)를 함유하는 에스테르 그룹이 종종 본 발명의 포토레지스트에 사용된 수지의 바람직한 포토에시드-불안정성 그룹이다.

[0082] 본 발명의 포토레지스트는 전형적으로 상술된 본 발명의 수지 성분 및 광활성 성분을 포함한다. 바람직하게, 수지는 수지 조성물에 알칼리 수성 현상성을 부여하는 작용 그룹을 갖는다. 예를 들어, 하이드록실 또는 카복실레이트와 같은 극성 작용기를 가지는 수지 바인더가 바람직하다. 바람직하게, 수지 성분은 수지 조성물중에 레지스트를 알칼리 수용액에 현상되도록 하기에 충분한 양으로 사용된다.

[0083] 248 nm와 같이 200 nm 보다 큰 파장에서의 이미지화를 위해, 페놀 수지가 전형적으로 사용된다. 바람직한 페놀 수지는 촉매 존재하에 상응하는 모노머의 블록 중합, 에멀전 중합 또는 용액 중합으로 형성될 수 있는 폴리(비닐페놀)이다. 폴리비닐 페놀 수지를 제조하기에 유용한 비닐페놀은 예를 들어 시판 쿠마린 또는 치환 쿠마린을

가수분해한 후, 하이드록시 신남산을 탈카복실화하여 제조될 수 있다. 유용한 비닐페놀은 또한 상응하는 하이드록시 알킬 페놀을 탈수하거나, 치환되거나 비치환된 하이드록시벤즈알데하이드를 말론산과 반응시켜 얻은 하이드록시 신남산을 탈카복실화하여 제조할 수 있다. 이러한 비닐페놀로부터 제조된 바람직한 폴리비닐페놀은 분자량이 약 2,000 내지 약 60,000 달톤이다.

[0084] 200 nm 보다 큰 파장, 예를 들어 248 nm에서 이미지화하는 경우, 본 발명의 바람직한 화학 증폭형 포토레지스트는 광활성 성분과 함께, 페놀 및 비페놀성 단위 둘다를 갖는 공중합체를 포함하는 수지를 함유한다. 예를 들어, 이러한 공중합체의 한 바람직한 그룹은 공중합체의 비페놀 단위상에서만 산 불안정 그룹, 특히 알킬아크릴레이트 포토에시드-불안정성 그룹을 실질적으로, 반드시 또는 전적으로 가지며, 즉 페놀-알킬 아크릴레이트 공중합체이다. 특히 바람직한 공중합체 바인더중 하나는 다음 구조식의 반복 단위 x 및 y를 갖는다:



[0085] 상기 식에서, 하이드록실 그룹은 공중합체에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치에 존재하며, R'는 탄소원자수 1 내지 약 18, 보다 전형적으로는 탄소원자수 1 내지 약 6 내지 8의 치환되거나 비치환된 알킬이다. t-부틸이 일반적으로 바람직한 R' 그룹이다. R' 그룹은 예를 들어 하나 이상의 할로겐(특히 F, Cl 또는 Br), C₁₋₈ 알콕시, C₂₋₈ 알케닐 등에 의해 임의로 치환될 수 있다. 단위 x 및 y는 공중합체에서 규칙적으로 번갈아 위치할 수 있거나, 또는 중합체를 통해 불규칙하게 산재할 수 있다. 이러한 공중합체는 용이하게 형성시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 구조식의 수지의 경우, 비닐 페놀 및 치환되거나 비치환된 알킬 아크릴레이트(예: t-부틸아크릴레이트) 등을 당업계에 공지된 바와 같은 자유 래디칼 조건하에서 축합시킬 수 있다. 치환된 에스테르 부분, 즉 R'-O-C(=O)-, 아크릴레이트 단위 부분은 수지의 산 불안정성 그룹으로 제공되며, 수지를 함유한 포토레지스트 코팅 층의 노광시 포토에시드에 의해 절단될 것이다. 바람직하게, 공중합체는 약 3 또는 그 미만의 분자량 분포, 보다 바람직하게는 약 2 또는 그 미만의 분자량 분포와 함께 약 8,000 내지 약 50,000, 보다 바람직하게는 약 15,000 내지 약 30,000의 Mw를 가질 것이다. 비페놀성 수지, 예를 들어 t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 및 비닐 노보닐 또는 비닐 사이클로헥산을 화합물과 같은 비닐 알리사이클릭의 공중합체가 또한 본 발명의 조성물에 수지 바인더로 사용될 수 있다. 이러한 공중합체는 또한 자유 래디칼 중합 또는 다른 공지된 방법으로 제조될 수 있으며, 적합하게는 약 8,000 내지 약 50,000의 Mw 및 약 3 또는 그 미만의 분자량 분포를 가질 것이다

[0087] 본 발명의 포지티브-작용성 화학 증폭형 포토레지스트에 사용하기 위한 산-불안정성 탈블록킹 그룹을 가지는 다른 바람직한 수지는 쉬플리 컴퍼니(Shipley Company)에 의한 유럽 특허 출원 0829766A2(아세탈 수지 및 케탈 수지) 및 쉬플리 컴퍼니에 의한 유럽 특허 출원 EP0783136A2 [1] 스티렌; 2) 하이드록시스티렌; 및 3) 산 불안정성 그룹, 특히 t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 산 불안정성 그룹의 단위를 포함하는 삼원중합체 및 다른 공중합체에 개시되었다. 일반적으로, 산 민감성 에스테르, 카보네이트, 에테르, 이미드 등과 같은 다양한 산 불안정성 그룹을 가지는 수지가 적합할 것이다. 포토레지스 불안정성 그룹은 보다 전형적으로 중합체 백본으로부터 펜던트될 것이나, 중합체 백본에 통합된 산 불안정성 그룹을 가지는 수지도 사용될 수 있다.

[0088] 상술된 바와 같이, 서브-200 nm 파장, 예를 들어 193 nm에서 이미지화하는 경우, 페닐 또는 다른 방향족 그룹을 실질적으로, 본질적으로 또는 전혀 함유하지 않는 하나 이상의 중합체를 가지는 포토레지스트가 바람직하게 사용된다. 예를 들어, 서브-200 nm 이미지화의 경우, 바람직한 포토레지스트 중합체는 방향족 그룹을 약 5 몰% 미만, 보다 바람직하게는 약 1 또는 2 몰% 미만, 보다 더 바람직하게는 약 0.1, 0.02, 0.04 및 0.08 몰% 미만, 보다 더욱 더 바람직하게는 약 0.01 몰% 미만으로 함유한다. 특히 바람직한 중합체는 방향족 그룹을 전혀 함유하지 않는다. 방향족 그룹은 서브-200 nm 조사선을 강력히 흡수하며 따라서 이와 같은 단파장 조사선으로 이미지화되는 포토레지스트에 사용되는 중합체에 바람직하지 않다.

[0089] 방향족 그룹을 실질적으로 또는 전혀 함유하지 않고 서브-200 nm 이미지화용 포토레지스트를 제공하기 위해 본 발명의 PAG와 함께 제제화될 수 있는 적합한 중합체는 EP930542A1 및 미국 특허 제 6,692,888호 및 6,680,159

호에 기재되어 있다(모두 쉬플리 컴퍼니에 의함).

[0090] 방향족 그룹을 실질적으로 또는 전혀 함유하지 않는 적합한 중합체는 적합하게는 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸아다만틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트 등의 중합으로 제공될 수 있는 것과 같은 포토에시드-불안정성 아크릴레이트 단위 등의 아크릴레이트 단위; 노보넨 화합물 또는 엔도사이클릭 탄소-탄소 이중결합을 가지는 다른 알리사이클릭 화합물의 중합으로 제공될 수 있는 것과 같은 융합 비방향족 알리사이클릭 그룹; 무수 말레산 및/또는 무수 이타콘산의 중합으로 제공될 수 있는 것과 같은 무수물 등을 함유한다.

[0091] 본 발명의 바람직한 네거티브-작용성 조성물은 산에 노출시 경화, 가교결합 또는 경질될 물질의 혼합물 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 특히 바람직한 네거티브-작용성 조성물은 페놀 수지와 같은 수지 바인더, 가교제 성분 및 본 발명의 광활성 성분을 포함한다. 이러한 조성물 및 그의 용도가 Tkackeray 등에 의한 유럽 특허 출원 0164248 및 0232972 및 미국 특허 제 5,128,232호에 개시되었다. 수지 바인더 성분에 사용하기에 바람직한 페놀 수지는 노볼락 및 상술된 바와 같은 폴리(비닐페놀)을 포함한다. 바람직한 가교제는 멜라민, 글리콜 우릴을 포함한 아민계 물질, 벤조구아나민계 물질 및 우레아계 물질을 포함한다. 멜라민-포름알데하이드가 일반적으로 가장 바람직하다. 이러한 가교제는 상업적으로 입수가능하며, 아메리칸 시아나미드(American Cyanamid)에 의해 상품명 Cymel 300, 301 및 303으로 시판되는 멜라민 수지이다. 글리콜우릴이 아메리칸 시아나미드에 의해 상품명 Cymel 1170, 1171 및 1172로 시판되고 있으며, 우레아계 수지는 Beetle 60, 65 및 80 상품명으로 시판되고 있고, 벤조구아나민은 Cymel 1123 및 1125로 시판되고 있다.

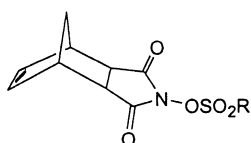
[0092] 서브-200 nm 파장, 예를 들어 193 nm에서 이미지화하는 경우, 바람직한 네거티브-작용성 포토레지스트는 쉬플리 컴퍼니에 의한 WO 03077029호에 기재되었다.

[0093] 본 발명의 포토레지스트는 또한 다른 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적인 첨가제로는 화학(actic) 및 콘트라스트(contrast) 염료, 줄방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제, 감광제(예를 들어 I-라인(즉 약 365 nm) 또는 G-라인 파장과 같은 장파장에서 본 발명의 PAG를 사용하기 위해) 등이 포함된다. 이러한 임의적 첨가제는, 예를 들어 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 5 내지 30 중량%의 양과 같이 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외하고는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에 저 농도로 존재할 것이다.

[0094] 본 발명의 레지스트의 바람직한 임의적 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 첨가 염기, 예를 들어 카프로락탐이다. 첨가 염기는 비교적 소량으로, 예를 들면 PAG에 대해 약 1 내지 10 중량%, 보다 전형적으로 1 내지 약 5 중량%의 양으로 적절히 사용된다. 그밖의 다른 바람직한 염기성 첨가제는 암모늄 설포네이트 염, 예를 들어 피페리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 디사이클로헥실암모늄 p-톨루엔설포네이트; 알킬 아민, 예를 들어 트리프로필아민 및 도데실아민; 아릴 아민, 예를 들어 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판 등을 포함한다.

[0095] 본 발명에 유용한 레지스트의 수지 성분은 전형적으로 레지스트의 노광된 코팅층이 예를 들어 알칼리성 수용액으로 현상될 수 있도록 하기에 충분한 양으로 사용된다. 보다 특히, 수지 바인더는 적합하게는 레지스트의 총 고체에 대해 50 내지 약 90 중량%로 포함될 것이다. 광활성 성분은 레지스트의 코팅층에 잠상을 제공할 수 있도록 하기에 충분한 양으로 존재하여야 한다. 보다 구체적으로, 광활성 성분은 적합하게는 레지스트의 총 고체에 대해 약 1 내지 40 중량%의 양으로 존재할 것이다. 전형적으로, 보다 적은 양의 광활성 성분이 화학적 증폭형 레지스트에 적합할 것이다.

[0096] 본 발명의 레지스트 조성물은 또한 활성화 조사선에 노광시 레지스트의 코팅층에 잠재상을 제공하기에 충분한 양으로 적절히 사용되는 포토에시드 발생제(즉, "PAG")를 함유한다. 193 nm 및 248 nm 에서 이미지화하는데 바람직한 PAG 는 하기 식의 화합물과 같은 이미도설포네이트를 포함한다:



[0097]

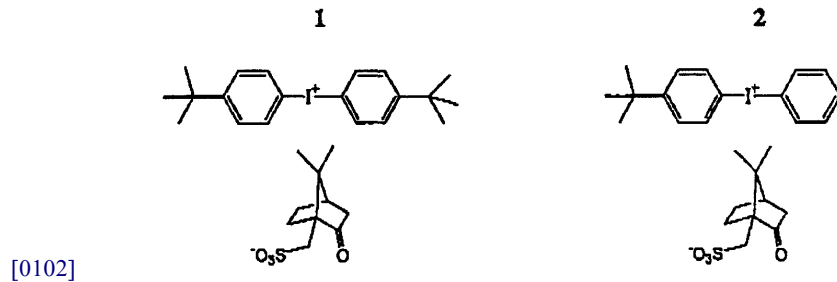
[0098] 상기 식에서,

[0099] R은 캄포, 아다만탄, 알킬(예: C₁₋₁₂ 알킬) 및 퍼플루오로(C₁₋₁₂ 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬이며, 특히 퍼플루오

로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다.

[0100] 특히 바람직한 PAG 는 N-[(퍼플루오로옥탄설포닐)옥시]-5-노보넨-2,3-디카복스이미드이다.

[0101] 설포네이트 화합물이 또한 적합한 PAG, 특히 설포네이트 염이다. 193 nm 및 248 nm 에서 이미지화하는데 적합한 두 제제는 하기 PAG 1 및 2이다:



[0103] 상기와 같은 설포네이트 화합물은 상기 PAG 1의 합성이 설명되어 있는 유럽 특허 출원 제 96118111.2호(공개 번호 0783136)에 기술된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0104] 상기 예시된 캄포설포네이트 그룹 이외의 음이온과 복합화된 상기 두 이오도늄 화합물이 또한 적합하다. 특히, 바람직한 음이온은 식 RSO_3^- (여기에서, R은 아다만탄, 알킬(예: C_{1-12} 알킬) 및 퍼플루오로(C_{1-12} 알킬)과 같은 퍼플루오로알킬, 특히 퍼플루오로옥탄설포네이트, 퍼플루오로노난설포네이트 등이다)의 것을 포함한다.

[0105] 다른 공지된 PAGs가 또한 본 발명의 레지스트에 사용될 수 있다. 특히 193 nm에서 이미지화하는 경우, 투명성을 향상시키기 위해 일반적으로 방향족 그룹, 예를 들어 상기 언급된 이미도설포네이트를 함유하지 않는 PAG가 바람직하다.

[0106] 본 발명의 레지스트의 바람직한 임의적 첨가제는 현상된 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 첨가 염기, 특히 테트라부틸암모늄 하이드록사이드(TBAH), 또는 보다 특히 테트라부틸암모늄 락테이트이다. 193 nm 에서 이미지화되는 레지스트를 위해, 바람직한 첨가 염기는 디아자비사이클로 운데센 또는 디아자비사이클로노넨과 같은 입체장애에 아민이다. 첨가 염기는 비교적 소량으로, 예를 들면 총 고체에 대해 약 0.03 내지 5 중량%의 양으로 적절히 사용된다.

[0107] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트는 또한 다른 임의의 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 다른 임의적인 첨가제로는 줄방지제(anti-striation agent), 가스제, 속도 향상제 등이 포함된다. 이러한 임의적 첨가제는, 예를 들어 레지스트의 건조 성분의 총 중량에 대해 5 내지 30 중량%의 양과 같이 비교적 고농도로 존재할 수 있는 충전제 및 염료를 제외하고는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에 저 농도로 존재할 것이다.

[0108] 본 발명의 네거티브-작용성 포토레지스트는 전형적으로 바람직하게는 별도의 레지스트 성분으로 가교 성분을 함유할 것이다. 예를 들어, 멜라민, 이를테면 Cyme1 멜라민 수지와 같은 아민계 가교제가 종종 바람직할 것이다.

[0109] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트는 일반적으로 공지된 방법에 따라 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 레지스트는 포토레지스트 성분을 적합한 용매, 예를 들어 글리콜 에테르(예: 2-메톡시에틸 에테르(디글림), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르); 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 락테이트(예: 에틸 락테이트 또는 메틸 락테이트, 여기에서 에틸 락테이트가 바람직하다); 프로피오네이트, 특히 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 에틸 에톡시 프로피오네이트; 셀로졸브(Cellosolve) 에스테르(예: 메틸 셀로졸브 아세테이트); 방향족 탄화수소(예: 톨루엔 또는 크실렌); 또는 케톤(예: 메틸에틸 케톤, 사이클로헥산 및 2-헵타논)에 용해시켜 코팅 조성물로서 제조될 수 있다. 전형적으로, 포토레지스트의 고체 성분은 포토레지스트 조성물의 총 중량에 대해 5 내지 35 중량%로 변한다. 이들 용매의 혼합물이 또한 적합하다.

[0110] 리소그래피 처리

[0111] 액체 포토레지스트 조성물은 스피닝(spinning), 딥핑(dipping), 롤러 코팅(roller coating) 또는 다른 공지 코팅 기술로 기판에 도포될 수 있다. 스핀 코팅에 의해 적용되는 경우, 코팅 용액의 고체 함량은 사용된 특정 스피닝 장치, 용액의 점도, 스피너 속도 및 스피닝에 필요한 시간에 의거해 목적하는 필름 두께를 제공하도록 조

정될 수 있다.

- [0112] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트 조성물은 포토레지스트에 의한 코팅을 포함한 방법에 통상적으로 사용되는 기판에 적절히 도포된다. 예를 들어, 조성물은 실리콘 웨이퍼 또는 마이크로프로세서 및 다른 집적회로 소자 제조용의 이산화규소로 코팅된 실리콘 웨이퍼상에 도포될 수 있다. 알루미늄-알루미늄 옥사이드, 갈륨 아르세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 유리 기판 등이 또한 적절히 사용될 수 있다. 포토레지스트는 또한 반사방지층, 특히 유기 반사방지층상에 적절히 도포될 수 있다.
- [0113] 상술된 바와 같이, 도포된 포토레지스트 조성물층은 바람직하게는 용매 조성물, 예를 들어 하나 이상의 수성 및/또는 알콜과 같은 유기 용매를 포함하는 용매 조성물로 처리될 수 있다. 이러한 용매 조성물-처리하는 침지 노출동안 포토레지스트 물질이 침지액으로 이동하는 것을 감소시킬 수 있다.
- [0114] 배리어 조성물층이 사용되는 경우, 배리어 조성물이 임의의 적절한 방법으로 포토레지스트 조성물상에 도포될 수 있으며, 스핀 코팅이 바람직하다.
- [0115] 표면에 포토레지스트를 코팅한 후, 가열 건조시켜 바람직하게는 포토레지스트 코팅이 끈적이지 않을 때까지 용매를 제거할 수 있거나, 상술한 바와 같이 배리어 조성물을 도포한 후 포토레지스트층을 건조시킬 수 있으며, 두 포토레지스트 조성물 및 배리어 조성물층으로부터의 용매는 단일 열처리 단계에서 실질적으로 제거된다.
- [0116] 그후, 포토레지스트층(존재할 경우 배리어 조성물층이 오버코팅된)을 침지 리소그래피 시스템에 노출하는데, 즉 여기에서는 노출 수단(특히 투사 렌즈)과 포토레지스트 코팅 기판 사이의 공간이 침지액, 예를 들어 물 또는 굴절율이 개선된 유체를 제공할 수 있는 황산세슘과 같은 하나 이상의 첨가제와 혼합된 물로 점유된다. 바람직하게, 침지액(예: 물)은 버블 방지를 위해 처리되며, 예를 들어 물을 탈가스화하여 나노버블을 방지한다.
- [0117] 본 원에서, "침지 노출" 또는 다른 유사 용어는 노출이 노출 수단과 코팅된 포토레지스트 조성물층 사이에 위치한 유체층(예: 물 또는 물과 첨가제)으로 수행됨을 의미한다.
- [0118] 포토레지스트 조성물층은 노광 수단 및 포토레지스트 조성물에 따라 전형적으로 약 1 내지 100 mJ/cm² 범위의 노광 에너지로 활성화 조사선에 패터닝 노출된다. 본 원에서 포토레지스트 활성화 조사선에 포토레지스트 조성물을 노광시킨다는 것은 조사선이, 예를 들어 광활성 성분의 반응을 야기하여(예: 포토에시드 발생제 화합물로부터 포토에시드 생성) 포토레지스트에 잠상을 형성할 수 있음을 의미한다.
- [0119] 상술한 바와 같이, 포토레지스트 조성물은 바람직하게는 단 노광 파장, 특히 서브-300 nm 및 서브-200 nm 노광 파장에 의해 광활성화되며, 248 nm 및 193 nm 뿐 아니라 EUV 및 157 nm가 특히 바람직한 노광 파장이다.
- [0120] 노광후, 조성물의 필름층을 바람직하게는 약 70 내지 약 160 °C의 온도 범위에서 베이킹한다. 그후, 필름을 바람직하게는 사급 수산화암모늄 용액, 예를 들어 테트라알킬 암모늄 하이드록사이드 용액; 다양한 아민 용액, 바람직하게는 0.26N 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 예를 들어 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민; 알콜 아민, 예를 들어 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민; 사이클릭 아민, 예를 들어 피롤, 피리딘 등과 같은 수성 기체 현상액으로 처리하여 현상한다. 일반적으로, 현상은 당 업계에 알려진 방법에 따라 수행된다.
- [0121] 기판상의 포토레지스트 코팅을 현상한 다음, 예를 들어 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 당 업계에 공지된 방법에 따라 화학적으로 에칭(etching)하거나 플레이팅(plating)함으로써 현상된 기판에서 레지스트가 벗겨진 기판 영역을 선택적으로 처리할 수 있다. 마이크로일렉트로닉 기판, 예를 들어 이산화규소 웨이퍼를 제조하는 경우, 적합한 에칭제는 가스 에칭제, 예를 들면 플라즈마 스트림으로서 적용된 Cl₂ 또는 CF₄/CHF₃ 에칭제와 같은 염소 또는 불소-기체 에칭제 등의 할로젠 플라즈마 에칭제를 포함한다. 이러한 처리후, 레지스트를 공지된 스트립핑 방법을 이용하여 처리된 기판으로부터 제거할 수 있다.
- [0122] 하기 한정적이지 않은 실시예가 본 발명을 설명한다.
- [0123] **실시예 1: 배리어 조성물의 제조**
- [0124] 폴리에틸렌 용기에 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트중에 27% 고용체의 55 wt% 메틸트리에톡시실란 및 45 wt% 테트라에틸오르토실리케이트의 가수분해물 10.62 g 및 프로필렌 글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 용매중에 93% 고용체의 90 wt% Cognis Photomer 8061 및 10 wt% UCB TMPTA-N으로 구성된 아크릴레이트 공중합체 1.99 g을 도입하여 상층(배리어) 코팅 용액을 제조하였다. 유기 폴리실리카를 상술한 바와 같이 쉬플리 컵

퍼니의 공개된 특허 명세서에 따라 제조하고, 유기 중합체를 미국 특허 제 6,271,273호(You 등) 및 6,420,441호에 기술된 방법에 따라 제조하였다.

[0125] 중합체에 이소프로판올 215 g을 첨가하고, 용액을 진탕하여 균질 용액을 형성하였다. 샘플을 롬 앤드 하스 컴퍼니(미국 펜실바니아 필라델피아)의 제품인 Amberlite IRN 150 베드를 통해 이온교환하고, 0.2 미크론 폴리테트라플루오로에틸렌 필터 디스크를 통해 여과하였다.

[0126] 실시예 2-6: 배리어 조성물의 제조

[0127] 실시예 1에 기술된 방법에 따라 실시예 1과 동일한 유기 폴리실리카 중합체로부터 추가의 탑코트 샘플을 제조하였다. 유기 중합체의 조성을 표 1에 나타내었다. 각 샘플의 고용체는 15 중량% 이었다(조성물의 나머지는 이소프로판올(IPA) 담체 용매이다).

[0128] 표 1: 실시예 2-6의 상층 코팅 조성물

실시예	유기 폴리실리카 (g)	유기 중합체(g)	유기 중합체 조성물	비율 (wt%)	이소프로판올 (g)
2	1.848	2.136	HOPPOMA/EDMA/DMAEMA	85/10/5	25.006
3	1.848	2.136	PPG260A/AA/TMPTMA	87/3/10	25.006
4	1.848	2.136	HOPPOMA/EDMA/MAA	85/10/5	25.006
5	1.848	2.136	2-EHA/ α -Me스티렌/TMPTA	60/30/10	25.006
6	3.911	0	없음	-	25.089

[0130] 실시예 7: 배리어 조성물 처리

[0131] 실시예 1-6의 코팅 샘플을 Site Services Tractrix 200 mm 트랙상에 스핀 코팅하였다. 용액을 피펫으로 웨이퍼상에 고정시킨 채로 분배하였다. 200 mm 웨이퍼를 1500-2500 rpm의 스핀 속도로 스핀하여 목적하는 필름 두께로 만들었다. 필름 스핀 공정에서, 과량의 용매를 필름으로부터 제거하였다. 필름으로부터 나머지 용매를 제거하기 위하여 웨이퍼를 90℃, 열판상에서 가열하여 필름을 건조시켰다.

[0132] 코팅 처리

[0133] 상층 코팅 조성물을 비코팅 실리콘 웨이퍼상에 스핀 코팅하여 두께 및 코팅의 광학적 성질을 측정하였다. 이어서, 샘플을 메타크릴레이트 기재 193 nm 포토레지스트가 침착된 실리콘 웨이퍼상에 회전 코팅하였다. 레지스트를 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트로부터 침착시킨후, 임의로 120℃에서 1분간 경화(cure)시켰다. 레지스트층 상부에 대한 이소프로판올(IPA) 세정 단계 또는 상층 코팅 침착 결과를 표 2 및 3에 나타내었다. 소프트 베이크 레지스트 샘플의 경우, 코팅은 IPA 세정 단계에 의해 필름 손실을 최소로 하면서 불리한 영향을 받지 않았다. 비소프트 베이크 샘플의 경우, 필름 두께 손실은 약 25 nm이었다. 두 경우 모두, 실시예 1의 침착으로부터 양질의 상층 필름이 제조되었다.

[0134] 표 2: 레지스트층 두께에 대한 이소프로판올 세정 또는 상층 코팅 침착의 효과(포토레지스트층의 중간 소프트 베이크후)

코팅 (g)	코팅	초기 두께	IPA 용액의 조성	IPA 용액처리후 두께	IPA 용액으로부터의 필름의 두께
1	XP-1020A	2430 Å	IPA 단독	2428 Å	-2 Å
2	XP-1020A	2775 Å	실시예 1/IPA	3550 Å	774 Å

[0136] 표 3: 레지스트층 두께에 대한 이소프로판올 세정 또는 상층 코팅 침착의 효과(포토레지스트층의 중간 소프트 베이크 없음)

[0137]

코팅 (g)	코팅	초기 두께	IPA 용액의 조성	코팅후 최종 두께	IPA 용액으로부터의 필름의 두께
3	XP-1020A	2963 Å	IPA 단독	2938 Å	-25 Å
4	XP-1020A	2967 Å	실시예 1/IPA	3609 Å	635 Å

[0138]

스택 형성

[0139]

배리어 성능을 측정하기 위하여, 웨이퍼를 215℃에서 경화된 60 nm 두께의 시판 유기 반사방지층으로 코팅한 후, 메타크릴레이트 기체 193 nm 포토레지스트로 코팅하였다. 탑코트층의 침착전에 레지스트를 임의로 소프트 베이킹시켰다. 이소프로판올을 임의로 웨이퍼에 도포하여 사전 습윤시키고 탑코트 침착전에 레지스트 표면을 세정하였다. 탑코트층의 침착후, 필름을 90 또는 120℃ 온도에서 1분간 소프트 베이킹하였다.

발명의 효과

[0140]

실시예 8: 배리어 조성물층의 성능

[0141]

스택 웨이퍼를 노광시키지 않거나 193 nm 조사선에 노광하였다. 이어서, 웨이퍼를 메타크릴레이트 기체 레지스트에 대한 표준 후노광 베이킹 온도인 120℃에서 1 분간 모두 소프트 베이킹하였다. 그후, PTFE o-환을 이용하여 탈이온수 소적 1 mL를 웨이퍼의 제한 영역과 60 초간 접촉시켰다. 이어서, 소적을 제거하고, LC/질량 분광계로 레지스트내 포토에시드 및 그의 광분해 부산물을 분석하여 수상(침지 유체)중의 오염을 감소시키기 위한 사전 습윤, 사전 용해 및 탑코트층 물질의 효율을 알아보았다.

[0142]

표 4:

[0143]

상층 조성물 및 사전 습윤/세정 단계의 함수로서의 배리어 성능

[0144]

상층	IPA에 의한 사전 습윤	물에 의한 사전 세정	노광전	노광후
무	무	무	17.9	31.4
무	유	무	5.9	13.2
무	무	유	1.4	11.5
실시예 1	무	무	2.2	10.0
실시예 1	무	유	1.0	4.0
무	무	무	17.1	35.6
실시예 2	무	무	2.7	4.3
실시예 3	무	무	29.7	53.9
실시예 4	무	무	13.8	40.7
실시예 5	무	무	2.4	9.2
실시예 6	무	무	0.9	2.2

[0145]

실시예 9: 리소그래피 처리

[0146]

특정 배리어 조성물층(즉, 실시예 1 및 6의 배리어 조성물층)을 구비한 포토레지스트의 패터닝 노광(193 nm)시에 하기 리소그래피 결과(하기 표 5)가 얻어 졌다.

[0147]

표 5: Arf 하이 NA 스텝 및 스캔 수단을 사용한 노광 결과

[0148]

특성	레지스트	레지스트+배리어층 (실시예 1)	레지스트+배리어층 (실시예 6)	단위
10% 노광시 초점 깊이	0.45	0.42	-	마이크로미터
공칭 초점 및 노광에서 LER	7.0	7.2	7.3	나노미터

[0149] 실시예 10: 배리어 조성물층의 광학적 성질

[0150] 배리어 조성물의 광학적 성질을 193 nm 및 248 nm에서 평가하였다. 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[0151] 표 6: 배리어 조성물층의 광학적 성질

[0152]

광학적 성질	n	k	n	k
파장	193 nm	193 nm	248 nm	248 nm
실시예 1	1.592	0.0022	1.511	0.0000
실시예 6	1.543	0.0005	1.479	0.0000