



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월18일
(11) 등록번호 10-2314297
(24) 등록일자 2021년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0382 (2013.01)
C08F 220/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0164885
(22) 출원일자 2018년12월19일
심사청구일자 2018년12월19일
(65) 공개번호 10-2019-0082662
(43) 공개일자 2019년07월10일
(30) 우선권주장
62/612,512 2017년12월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W02013047072 A1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
(72) 발명자
어빈더 카우르
미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트
춘이 우
미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

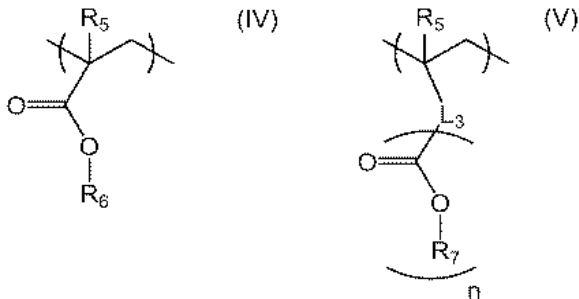
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 안선형

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 탑코트 조성물 및 포토레지스트 조성물의 처리 방법

(57) 요약

수성 염기 가용성이며, 조성물의 총 고형분을 기준으로 70 내지 99 wt%의 양으로 존재하는 제1 중합체; 일반식 (IV)의 반복 단위, 및 일반식 (V)의 반복 단위를 포함하는 제2 중합체; 및 용매를 포함하는 포토 레지스트 조성물:



(식 중, R₅은 독립적으로 H, 할로겐 원자, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬을 나타내고; R₆는 선형, 분지형 또는 고리형 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬을 나타내고; R₇은 선형, 분지형 또는 고리형 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬을 나타내고; L₃은 다가의 연결기이고; m은 1 내지 50의 정수이고; 여기에서, 제2 중합체는 비-플루오로화 측쇄가 없고; 여기에서, 제2 중합체는 조성물의 총 고형분을 기준으로 1 내지 30 wt%의 양으로 존재한다). 본 발명은 특히 반도체 장비의 제조에서의 응용성을 발견할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08L 33/16 (2013.01)

G03F 7/11 (2013.01)

(72) 발명자

조슈아 에이. 카이츠

미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트

밍치 리

미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트

도리스 강

미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트

시첸 호우

미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트

콩 리우

미국 01752 매사추세츠 말버러 455 포레스트 스트리트

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160133370 A

KR1020150079455 A

KR1020100062948 A

JP2001222112 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

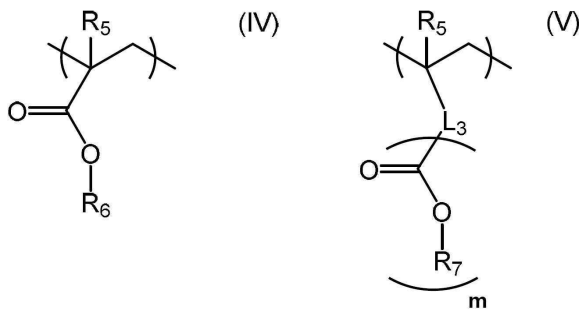
포토레지스트 탑코트 조성물로서,

수성 염기 가용성이며, 조성물의 총 고형분을 기준으로 70 내지 95 wt%의 양으로 존재하는, 제1 중합체;

하기 일반식 (IV)의 반복 단위 및 하기 일반식 (V)의 반복 단위를 포함하고, 비-플루오르화 측쇄를 포함하지 않으며, 조성물의 총 고형분을 기준으로 1 내지 20 wt%의 양으로 존재하는, 제2 중합체;

광산 발생제 화합물 및 열적 산발생제 화합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 산 발생제 화합물; 및 용매;를 포함하는,

포토레지스트 탑코트 조성물:



식 중, R₅는 독립적으로 H, 할로겐 원자, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬을 나타내고; R₆은 선형 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬, 또는 분지형 또는 고리형 C₃ 내지 C₂₀ 플루오로알킬을 나타내고; R₇은 선형 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬, 또는 분지형 또는 고리형 C₃ 내지 C₂₀ 플루오로알킬을 나타내고; L₃는 다가의 연결기를 나타내고; m은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, L₃가 -C(O)OCH₂-인, 포토레지스트 탑코트 조성물.

청구항 3

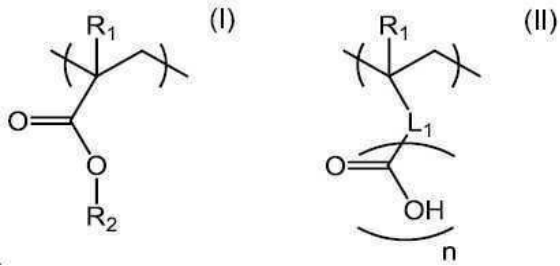
제1항에 있어서, R₆가 분지형인, 포토레지스트 탑코트 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, R₆가 퍼플루오르화된, 포토레지스트 탑코트 조성물.

청구항 5

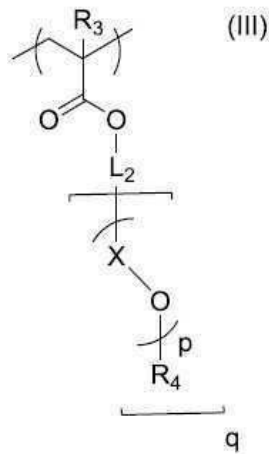
제1항에 있어서, 제1 중합체가 하기 일반식 (I)의 반복 단위 및 하기 일반식 (II)의 반복 단위를 포함하는, 포토레지스트 탑코트 조성물:



식 중, R₁은 H, 할로젠 원자, C₁-C₃ 알킬 또는 C₁-C₃ 할로알킬을 나타내고; R₂는 선택적으로 치환된 선형 C₁ 내지 C₂₀ 알킬, 또는 선택적으로 치환된 분지형 또는 고리형 C₃ 내지 C₂₀ 알킬을 나타내고; L₁은 단일 결합 또는 다가의 연결기를 나타내고; n은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 중합체는 하기 일반식 (III)의 반복 단위를 포함하는, 포토레지스트 탑코트 조성물:



식 중, R₃는 H, 할로젠 원자, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬로부터 선택되고; R₄는 치환 또는 비치환 C₁-C₁₂ 알킬, 또는 치환 또는 비치환 C₅-C₁₈ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; X는 C₂-C₆ 치환 또는 비치환 알킬렌 기이고, 여기서 X는 선택적으로 하나 이상의 고리를 포함할 수 있고, R₄와 함께 선택적으로 고리를 형성할 수 있고; L₂는 단일 결합 또는 연결기이고; p는 1 내지 50의 정수이고; q는 1 내지 5의 정수이다.

청구항 7

제1항에 있어서, 용매가 유기계 용매인, 포토레지스트 탑코트 조성물.

청구항 8

기판 상의 포토레지스트 층; 및

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 포토레지스트 탑코트 조성물로부터 형성된 탑코트 층을 포함하는, 코팅된 기판.

청구항 9

- (a) 기판 상에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트 층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트 층 상에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 포토레지스트 탑코트 조성물을 도포하여, 탑코트 층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 탑코트 층 및 상기 포토레지스트 층을 활성화 방사선에 노광시키는 단계; 및
- (d) 노광된 상기 탑코트 층과 상기 포토레지스트 층을 현상액과 접촉시켜, 레지스트 패턴을 형성하는 단계;를

포함하는,

포토레지스트 조성물의 처리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 탑코트 층은 스핀-코팅에 의해 형성되고, 스핀-코팅 동안 제2 중합체가 탑코트 층의 상부 표면으로 이동하며, 탑코트 층의 상부 표면이 본질적으로 제2 중합체로 구성되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포토레지스트 조성물 위에 도포될 수 있는 포토레지스트 탑코트 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 반도체 소자의 형성을 위한 액침 리소그래피 공정에서 탑코트 층으로서의 특정 응용성을 찾았다.

배경 기술

[0002] 포토레지스트는 이미지를 기판에 전사하는데 사용된다. 포토레지스트의 층은 기판 상에 형성되고 포토레지스트 층은 이후 포토 마스크를 통해 활성화 방사선 공급원에 노광된다. 포토마스크는 활성화 방사선에 대해 불투명한 영역과 활성화 방사선에 투명한 영역을 갖는다. 활성화 방사선에 대한 노광은 포토레지스트 코팅의 광유도 화학적 변형을 제공하여 포토마스크의 패턴을 포토레지스트 코팅된 기판으로 전사시킨다. 노광 후, 포토레지스트는 기판의 선택적 처리를 허용하는 릴리프 이미지를 제공하기 위해 현상액과의 접촉에 의해 베이킹되고 현상된다.

[0003] 반도체 소자에서 나노 미터 (nm) 크기의 피처 크기를 얻는 한 가지 접근법은 더 짧은 파장의 빛을 사용하는 것이다. 그러나, 193nm 미만에서 투명한 재료를 찾는 어려움은 액체를 사용하여 더 많은 빛을 필름에 집중시킴으로써 렌즈의 개구 수를 증가시키는 액침 리소그래피 공정을 야기하였다. 액침 리소그래피는 영상화 장치 (예를 들어, ArF 광원)의 최종 표면과 기판, 예를 들어 반도체 웨이퍼 상의 제1 표면 사이에 상대적으로 높은 굴절률의 유체, 전형적으로 물을 사용한다.

[0004] 액침 리소그래피에서, 액침 유체와 포토레지스트 층 사이의 직접적인 접촉은 포토레지스트의 성분의 액침 유체로의 침출을 야기할 수 있다. 이러한 침출은 광학 렌즈의 오염을 유발할 수 있고, 액침 유체의 유효 굴절률 및 투과 특성을 변화시킬 수 있다. 이 문제를 해결하기 위한 노력으로, 포토레지스트 탑코트 층은 액침 유체와 하부의 포토레지스트 층 사이에 장벽층으로서 도입되었다.

[0005] 소정의 스캔 속도에 대한 낮은 후퇴각(RCA)을 나타내는 탑코트는 워터 마크 결함을 가져올 수 있다. 상기 결함은 노출 헤드 가 물을 가로질러 이동할 때 액적이 뒤에 남는 경우 발생한다. 그 결과, 레지스터의 물방울로의 침출에 기인하여 레지스터 감도가 변하며, 물이 하부 레지스터로 침투할 수 있다. 자가-분리 탑코트 조성물은, 예를 들어, 문헌 [*Self-segregating Materials for Immersion Lithography*, Daniel P. Sanders et al., *Advances in Resist Materials and Processing Technology XXV, Proceedings of the SPIE, Vol. 6923, pp. 692309-1 - 692309-12 (2008)*, 및 Gallagher 등의 미국 특허 출원 공개 제2007/0212646A1호, 및 Wang 등의 제 2010/0183976A1호]에 제시되어 있다. 자가-분리 탑코트는 이론적으로 액침 유체 및 포토레지스트 계면 모두에서 원하는 특성, 예를 들어 액침 유체 계면에서의 개선된 물 후진 접촉각을 개선하여 더 빠른 스캔 속도를 허용할 것이며, 포토레지스트 계면에서의 양호한 현상액 용해도를 갖는 맞춤형 재료에 대해 허용할 것이다.

[0006] 그러나, 액침 리소그래피에서 탑코트 층의 사용은 다양한 극복문제를 제시한다. 탑코트 층은 탑코트 굴절률, 두께, 산성도, 레지스트와의 화학적 상호작용 및 침지 시간과 같은 특성에 따라, 예를 들어 프로세스 윈도우, 임계 치수 (CD) 변동 및 레지스트 프로파일 중 하나 이상에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 탑코트 층의 사용은, 예를 들어 마이크로-가교 또는 적절한 레지스트 패턴 형성을 방해하는 다른 패턴링 결함으로 인해 디바이스 수율에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 탑코트/침지 유체 계면에서의 중합체의 소수성이 큰 경우가 후퇴각 증가의 목적에 바람직한 것으로 보이지만, 고 소수성 중합체는 현상액 용해 속도에 해로운 영향을 가져, 패턴화 결함을 가져올 수 있다고 통상 이해된다. 그 결과, 탑코트 조성물에 고 플루오로화 중합체의 사용하는 것은 어려움을 가질 수 있다.

발명의 내용

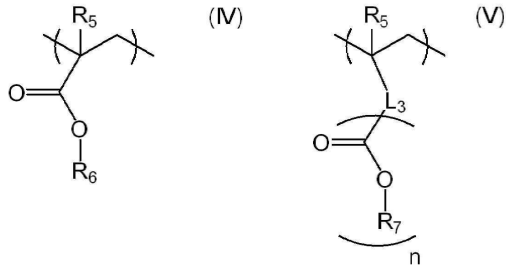
해결하려는 과제

[0007] 개선된 포토레지스트 탑코트 조성물 및 최신 기술과 관련된 하나 이상의 문제를 해결하는 이러한 재료를 사용하는 포토리소그래피 방법에 대한 본 기술분야에서의 지속적인 요구가 존재한다.

과제의 해결 수단

[0008] 발명의 요약

[0009] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 포토레지스트 탑코트 조성물이 제공된다. 상기 조성물은, 수성 염기 용해성이며 조성물의 총 고형분을 기준으로 70 내지 99 중량%의 양으로 존재하는 제1 중합체; 이하의 일반식 (IV)의 반복 단위 및 일반식 (V)의 반복 단위를 포함하는 제2 중합체, 및 용매를 포함하며:



[0010] 식 중, R₅는 독립적으로 H, 할로겐 원자, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬을 나타내며; R₆는 선형, 분지형 또는 고리형 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬을 나타내고; R₇은 선형, 분지형 또는 고리형 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬을 나타내고; L₃는 다가의 연결기를 나타내고; m은 1 내지 5의 정수이고; 상기 제2 중합체는 비-플루오르화 측쇄가 없고; 상기 제2 중합체는 조성물의 총 고형분을 기준으로 1 내지 30 wt%의 양으로 존재한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 코팅된 기체가 제공된다. 코팅된 기판은 기판 상의 포토레지스트 층; 및 포토레지스트 층 상에, 본원에 기재된 포토레지스트 탑코트 조성물로부터 형성된 탑코트 층을 포함한다.

[0013] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 포토레지스트 조성물의 처리 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 포토레지스트 조성물을 기판 상에 도포하여, 포토레지스트 층을 형성하는 단계; (b) 상기 포토레지스트 층 상에 본원에 기재된 탑코트 층을 도포하여, 탑코트 층을 형성하는 단계; (c) 상기 탑코트 층 및 상기 포토레지스트 층을 활성화 방사선에 노광시키는 단계; 및 (d) 노광된 상기 탑코트 층 및 상기 포토레지스트 층을 현상액과 접촉시켜 레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 탑코트 조성물은 제1의 수성 염기 중합체, 제2의 플루오르화 중합체, 용매를 포함하고, 하나 이상의 추가적이고 선택적인 성분을 포함할 수 있다. 탑코트 조성물은 포토레지스트 층의 성분이 함침 리소그래피 공정에서 이용되는 액침 유체로의 이동을 최소화하거나 또는 방지할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "액침 유체 (immersion fluid)"는 노광 튜의 렌즈와 액침 리소그래피를 수행하는 포토레지스트 코팅된 기판 사이에 개재된 유체, 일반적으로 물을 의미한다.

[0015] 또한 본원에 사용된 바와 같이, 감소된 양의 산 또는 유기 물질이 탑코트 조성물 층이 없이 동일한 방식으로 처리되는 동일한 포토레지스트 시스템에 대해 탑코트 조성물의 사용시 액침 유체에서 검출되는 경우에 탑코트 층은 포토레지스트 물질의 액침 유체로의 이동을 억제하는 것으로 여겨질 것이다. 액침 유체 내의 포토레지스트 물질의 검출은 (오버코트된 탑코트 조성물 층을 갖거나 갖지 않는) 포토레지스트의 노광 이전 그리고 (오버코트된 탑코트 조성물 층을 갖거나 갖지 않는) 포토레지스트 층을 액침 유체를 통한 노광으로의 리소그래피 처리 이후에 액침 유체의 질량 분광 분석을 통해 실시될 수 있다. 바람직하게는, 탑코트 조성물은 임의의 탑코트 층을 이용하지 않는 동일한 포토레지스트에 비해 액침 유체에 잔류하는 포토레지스트 물질 (예를 들어, 질량 분광법에 의해 검출된 바와 같은 산 또는 유기 물질)에서의 적어도 10%의 감소를 제공하고, 보다 바람직하게는, 탑코트 조성물은 탑코트 층을 사용하지 않는 동일한 포토레지스트에 비해 액침 유체에 잔류하는 포토레지스트 물질에서의 적어도 20, 50 또는 100%의 감소를 제공한다.

[0016] 바람직한 본 발명의 탑코트 조성물은 액침 리소그래피 공정에서 중요한 하나 이상의 다양한 물 접촉각 특징, 예를 들면, 정적 접촉각, 후진 접촉각, 전진 접촉각 및 액침 유체 계면에서의 슬라이딩 각도 (sliding angle)에서의 개선을 가능하게 할 수 있다. 탑코트 조성물은 예를 들어 수성 염기 현상액에서 층의 노광 및 비노광 부분

모두에 대해 우수한 현상액 용해성을 갖는 탑코트 층을 제공한다. 바람직한 탑코트 조성물은 유리한 패턴 결함 수준을 나타낼 수 있다.

[0017] 상기 조성물은 건식 리소그래피 또는 보다 전형적으로 액침 리소그래피 공정에서 사용될 수 있다. 노광 파장은 포토레지스트 조성물을 제외하고는 특별히 제한되지 않지만, 248nm 또는 200nm 이하 예컨대 193nm 또는 EUV 파장 (예를 들어, 13.4nm)이 일반적이다.

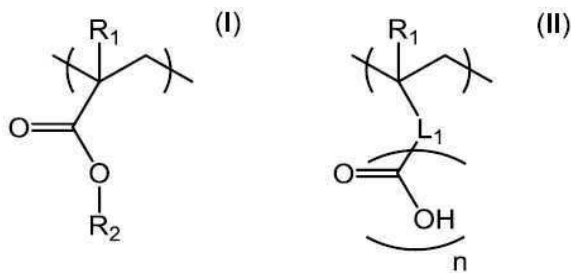
[0018] 본 발명에 유용한 중합체는 조성물로부터 형성된 탑코트 층이 수성 알칼리 현상액, 예를 들면, 4차 암모늄 수산화물 용액, 예를 들면 테트라메틸 암모늄 수산화물 (TMAH), 전형적으로 0.26N 수성 TMAH를 사용하여 레지스트 현상 단계에서 제거될 수 있도록 수성 알칼리 가용성이다. 상이한 중합체는 적합하게는 다양한 상대량으로 존재할 수 있다.

[0019] 본 발명의 탑코트 조성물의 중합체는 예를 들어 하기의 것 중 하나 이상을 포함하는 다양한 반복 단위를 포함할 수 있다: 소수성 기; 약산 기; 강산 기; 분지된 선택적으로 치환된 알킬 또는 시클로알킬기; 플루오로알킬기; 또는 극성기 예컨대 에스테르, 에테르, 카복시 또는 술폰닐기. 중합체의 반복 단위 상의 특정 작용기의 존재는 예를 들어 중합체의 의도된 기능성에 좌우될 것이다. 본원에서 사용되는 "치환된"은 예를 들어 하이드록시, 할로젠 (즉, F, Cl, Br 및 I), C₁-C₁₀ 알킬기, C₆-C₁₀ 아릴, 또는 상기 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 대체되는 하나 이상의 수소 원자를 갖는 것을 의미한다.

[0020] 탑코트 조성물의 중합체는 리소그래피 공정 동안 반응성인 하나 이상의 기, 예를 들면, 산 및 열의 존재 하에 절단 반응을 진행할 수 있는 하나 이상의 광산-산 분해성 기, 예컨대 산분해성 에스테르기 (예를 들면, t-부틸 아크릴레이트 또는 t-부틸 메타크릴레이트, 아다만틸아크릴레이트의 중합에 의해 제공되는 t-부틸 에스테르기) 및/또는 비닐 에테르 화합물의 중합에 의해 제공되는 아세탈기를 포함할 수 있다. 이러한 기의 존재는 관련된 중합체(들)을 현상제 용액에 더 잘 용해되게 할 수 있고, 이에 따라 현상 공정 동안 탑코트 층의 현상성 및 제거를 돕는다.

[0021] 중합체는 각각이 일반적으로 하나 이상의 목적 또는 기능을 제공하면서 탑코트 층의 특성을 맞추기 위해 유리하게 선택될 수 있다. 이러한 기능은 예를 들어, 포토레지스트 프로파일 조정, 탑코트 표면 조정, 결함 감소 및 탑코트와 포토레지스트 층 사이의 계면 혼합의 감소 중 하나 이상을 포함한다.

[0022] 제1 (매트릭스) 중합체는 수성 염기 가용성이다. 매트릭스 중합체는 바람직하게는 일반식 (I)의 반복 단위 및 일반식 (II)의 반복 단위를 포함한다:

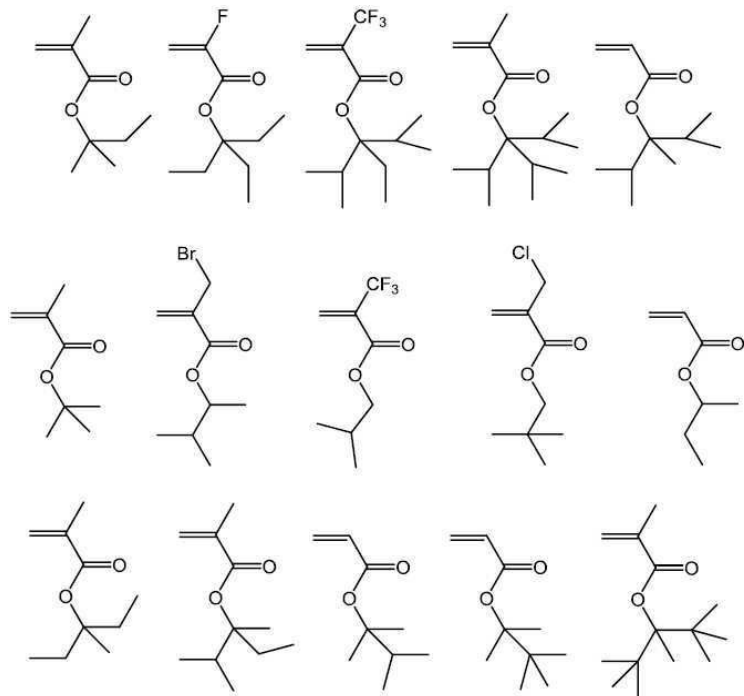


[0023] 식 중, R₁은 독립적으로 H, 할로젠 원자, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬, 통상은 H 또는 메틸을 나타내고; R₂는 선택적으로 치환된 선형, 분지형 또는 고리형 C₁-C₂₀ 알킬, 통상 C₁-C₁₂ 알킬을 나타내며; L₁은 선택적으로 단일 결합, 또는 -O-, -S-, -COO- 및 -CONR-로부터 선택된 하나 이상의 연결 잔기를 갖는 (여기에서, R은 수소 및 선택적으로 치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알킬로부터 선택됨), 예컨대 선택적으로 치환된 지방족, 예컨대 C₁-C₆ 알킬렌, 및 선택적으로 치환된 방향족, 예컨대 C₅-C₂₀ 방향족, 및 이들의 조합으로부터 선택된 다가의 연결기를 나타내며, n은 1 내지 5의 정수, 통상 1이다.

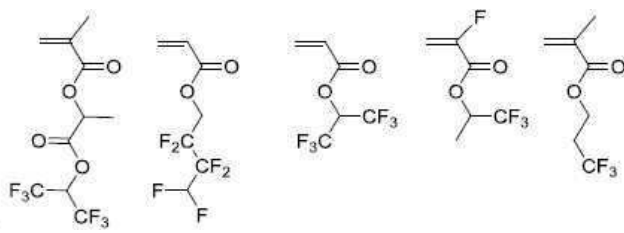
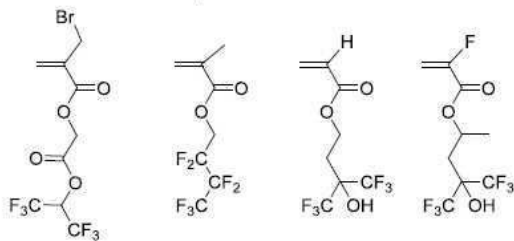
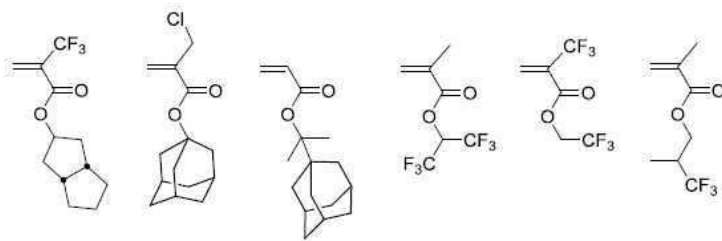
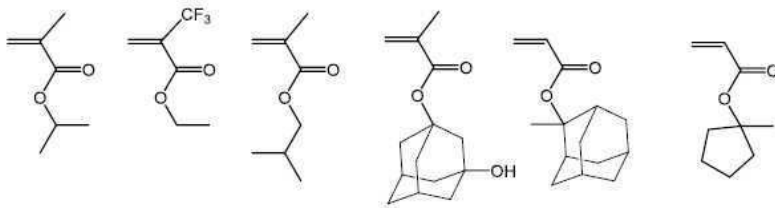
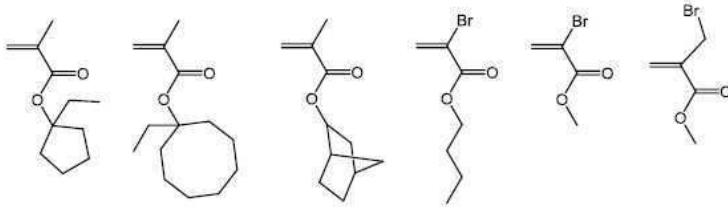
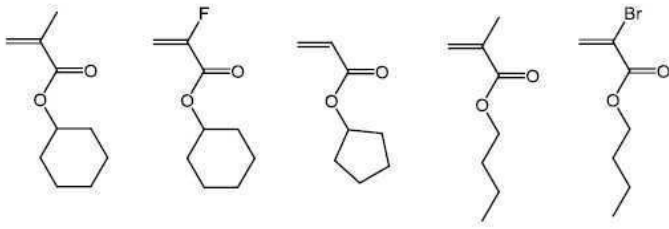
[0025] 일반식 (I)의 단위는 상기 탑코트 조성물에 사용된 용매 중에서의 상기 매트릭스 중합체의 양호한 용해성을 허용하는 것으로 생각된다. 이들의 높은 극성 특성 때문에, 일반식 (II)의 단위는 수성 염기 현상액 중에서의 상기 매트릭스 중합체의 바람직한 용해성 특성을 부여한다. 이는 포토레지스터 현상 도중 효과적인 제거를 허용한다.

[0026] 일반식 (I)의 단위는 통상 매트릭스 중합체의 총 중합화 단위를 기준으로 10 내지 90 mol%, 전형적으로 50 내지

80 mol%의 양으로 존재한다. 일반식 (II)의 단위는 통상 매트릭스 중합체의 총 중합화 단위를 기준으로 10 내지 90 mol%, 전형적으로 20 내지 50 mol%의 양으로 존재한다. 일반식 (I)의 형성 단위에 적합한 예시적인 모노머는 이하의 것들을 포함한다:



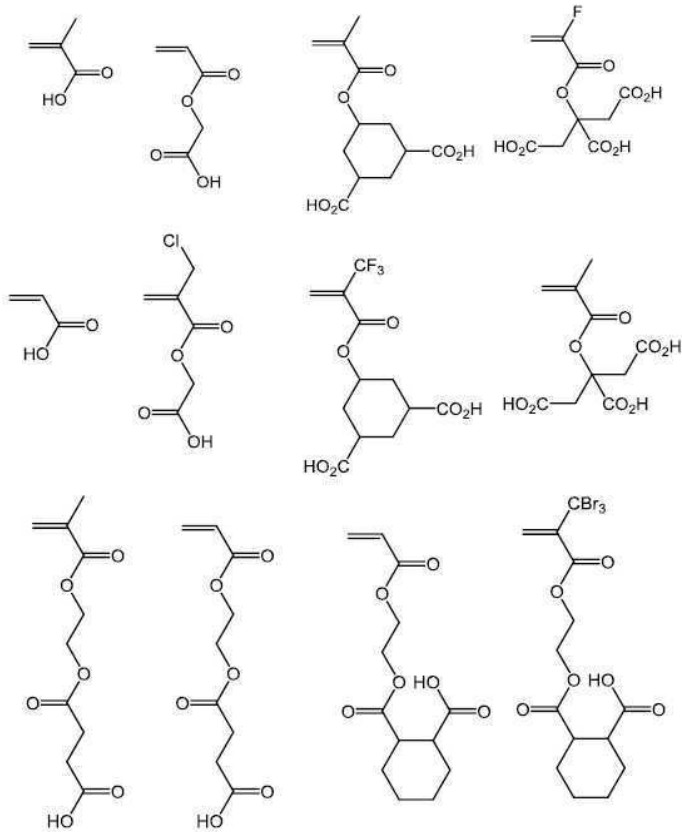
[0027]



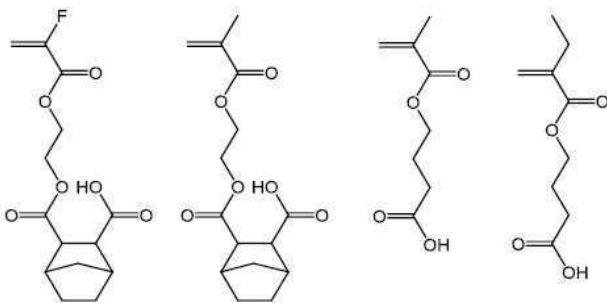
[0028]

[0029]

[0030] 일반식 (II)의 형성 단위에 적합한 예시적인 모노머는 이하의 것들을 포함한다

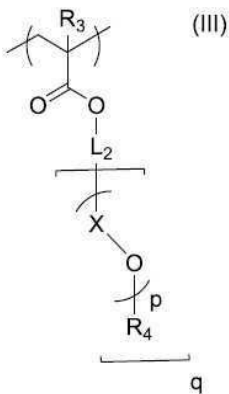


[0031]



[0032]

[0033] 상기 중합체 매트릭스는 중합화 단위로서 선택적으로 또는 대안적으로 이하의 일반식 (III)의 모노머를 포함한다:



[0034]

[0035] 식 중, R₃는 H, 할로겐 원자, C₁-C₃ 알킬, 또는 C₁-C₃ 할로알킬로부터 선택되고; R₄는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₂ 알킬, 또는 치환 또는 비치환된 C₅-C₁₈ 아릴로부터 독립적으로 선택되고; X는 C₂-C₆ 치환 또는 비치환된

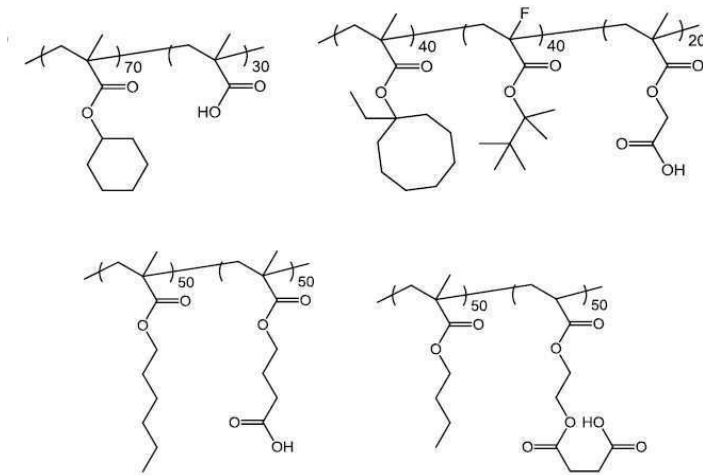
알킬렌기, 전형적으로 C₂-C₄, 및 보다 전형적으로는 C₂ 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고; 상기 X는 선택적으로 하나 이상의 고리를 포함할 수 있으며, R₄와 함께 선택적으로 고리를 형성할 수 있고; L₂은 단일 결합 또는 선택적으로 -O-, -S-, -COO- 및 -CONR-로부터 선택되는 하나 이상의 연결 잔기와 함께 예를 들면 선택적으로 치환된 알킬렌 예컨대 C₁ 내지 C₆ 알킬렌, 및 선택적으로 치환된 아릴렌 예컨대 C₅-C₂₀ 아릴렌, 및 이의 조합으로 선택되는 연결기이고, 여기서 R은 수소 및 선택적으로 치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알킬로부터 선택되고; p는 1 내지 50, 전형적으로 1 내지 20, 1 내지 10의 정수, 또는 1이고; q는 1 내지 5, 전형적으로 1 내지 2의 정수, 또는 1이다. 일반 화학식 (I)의 단위는 탑코트 조성물 용매에서 매트릭스 중합체의 양호한 가용성을 가능하게 하고, 수성 염기 현상액에서 매트릭스 중합체에 대해 바람직한 가용성 특성을 부여할 수 있다. 일반 화학식 (III)의 단위는 전형적으로 매트릭스 중합체의 총 중합 단위를 기준으로 1 내지 100 몰%, 전형적으로 10 내지 70 몰%, 15 내지 60 몰% 또는 20 내지 50 몰%의 양으로 매트릭스 중합체에 존재할 수 있다.

[0036] 매트릭스 중합체는 본 명세서에 기재된 바와 같은 하나 이상의 추가 유형의 단위, 예를 들면 중합체의 현상액 용해 속도를 향상시키기 위한 설폰아미드기 (예를 들면, -NHSO₂CF₃), 플루오로알킬기 및/또는 플루오로알코올기 (예를 들면, -C(CF₃)₂OH)를 함유하는 단위를 포함할 수 있다. 사용되는 추가의 유형의 단위는 전형적으로 매트릭스 중합체의 총 중합 단위를 기준으로 1 내지 40 몰%의 양으로 매트릭스 중합체에 존재한다.

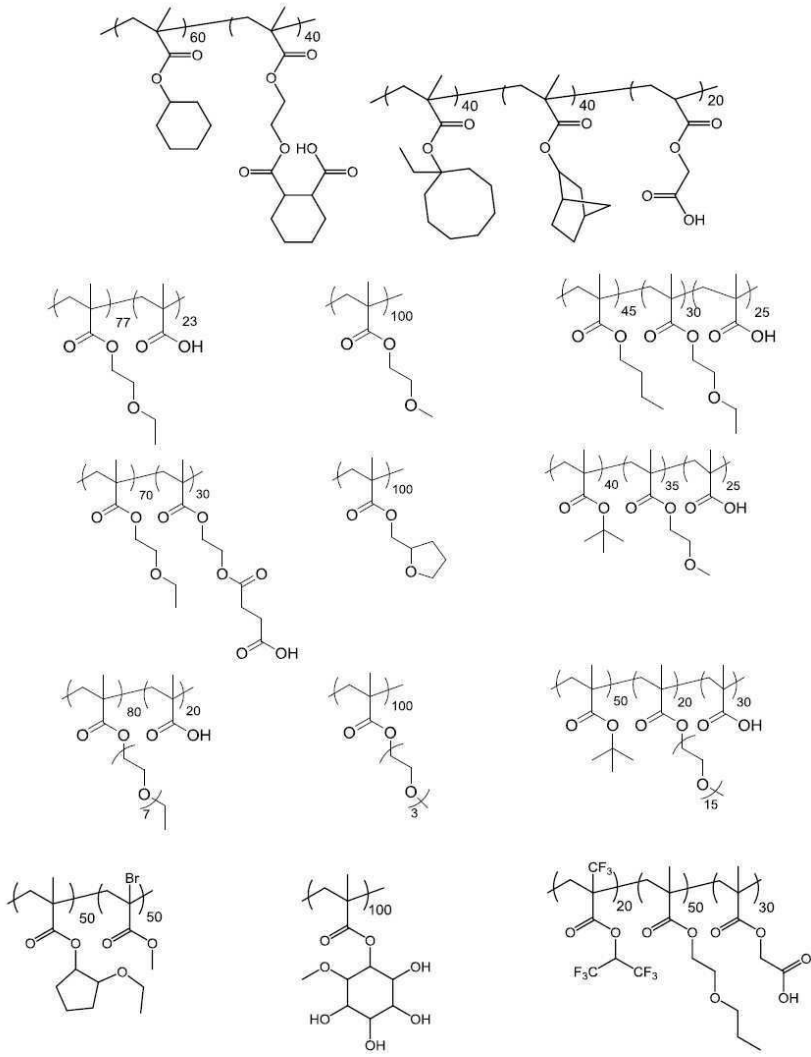
[0037] 매트릭스 중합체는 예를 들면 마이크로 가교 (micro-bridging)으로 인한 전체 결합을 감소시키기 위한 충분하게 높은 현상액 용해 속도를 제공한다. 매트릭스 중합체에 대한 전형적인 현상액 용해 속도는 300nm/초를 초과하고, 바람직하게는 1000nm/초를 초과하고, 보다 바람직하게는 3000nm/초를 초과한다.

[0038] 매트릭스 중합체는 바람직하게는 표면 활성화 중합체의 것보다 더 높은 표면 에너지를 가지고, 이는 바람직하게는 표면 활성화 중합체와 바람직하게는 실질적으로 불혼화성이며, 이로써 표면 활성화 중합체가 매트릭스 중합체로부터 상 분리되게 하고, 탑코트 층/포토리소그라피 층 계면으로부터 탑코트 층의 상부 표면으로 이동시킬 수 있다. 매트릭스 중합체의 표면 에너지는 전형적으로 30 내지 60 mN/m이다.

[0039] 본 발명에 따른 예시적인 매트릭스 중합체는 하기의 것들을 포함한다:



[0040]



[0041]

[0042]

매트릭스 중합체는 탑코트 조성물의 전체 고형분 기준으로 70 내지 99 중량%, 전형적으로는 85 내지 95 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 매트릭스 중합체의 중량 평균 분자량 Mw는 폴리스티렌 표준을 기준으로 전형적으로 400,000 미만, 예를 들어 1000 내지 50,000, 또는 2000 내지 25,000이다.

[0043]

제2 중합체(표면-활성 중합체)는 액침 리소그래피 공정의 경우 탑코트/액침 유체 계면에서 표면 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 제2 중합체는 물에 대해 바람직한 표면 특성, 예를 들어 개선된 정적 접촉각 (SCA), 후진 접촉각 (RCA), 전진 접촉각 (ACA) 및 탑코트 층/액침 유체 계면에서의 슬라이딩 각도 (SA)를 제공할 수 있다. 특히, 표면 활성 중합체는 더 높은 RCA를 가능하게 하고, 이는 보다 빠른 스캐닝 속도 및 증가된 공정 처리량을 가능하게 한다. 건조된 상태의 탑코트 조성물의 층은 전형적으로 75 내지 93°, 바람직하게는 80 내지 90°, 보다 바람직하게는 83 내지 93°, 예를 들어 83 내지 93°의 물 후진 접촉각을 갖는다. 어구 "건조 상태의"는 탑코트 조성물 전체를 기준으로 8 중량% 이하의 용매를 함유하는 것을 의미한다.

[0044]

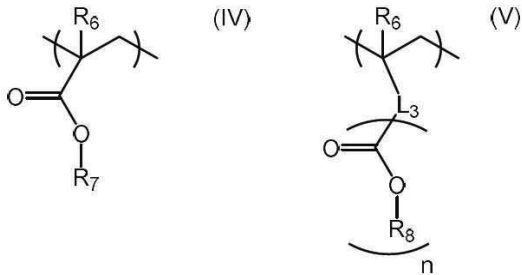
표면 활성 중합체는 바람직하게는 수성 염기 현상액에 의한 현상 과정에서 완전한 제거를 가능하도록 수성 알칼리 가용성이다. 표면 활성 중합체는 바람직하게는 카르복실산기를 함유하지 않으며, 이는 이러한 기가 중합체의 후진 접촉각 특성을 감소시킬 수 있기 때문이다.

[0045]

표면 활성 중합체는 매트릭스 중합체보다 더 낮은 표면 에너지를 가져야 한다. 바람직하게는, 표면 활성 중합체는 매트릭스 중합체뿐만 아니라 오버코트 조성물에 존재하는 다른 중합체보다 상당히 더 낮은 표면 에너지를 가지고, 이와 실질적으로 불혼화성이다. 이러한 방식으로, 탑코트 조성물은 자가 분리될 수 있으며, 여기서 표면 활성 중합체는 코팅, 전형적으로 스핀 코팅 과정에서 다른 중합체(들)과 떨어져 탑코트 층의 상부 표면으로 이동한다. 생성된 탑코트 층은 이에 의해 액침 리소그래피 공정의 경우 탑코트/액침 유체 계면에서 탑코트 층 상부 표면에서 표면 활성 중합체 층에서 풍부하다. 표면 활성 중합체-풍부 표면 영역은 두께에 있어서 전형적으로 1 내지 2 또는 1 내지 3개의 단층이거나, 또는 두께에 있어서 약 10 내지 20Å이다. 표면 활성 중합체의 바람직

한 표면 에너지는 특정 매트릭스 중합체 및 이의 표면 에너지에 좌우될 것인 한편, 표면 활성 중합체 표면 에너지는 전형적으로 15 내지 35 mN/m, 바람직하게는 18 내지 30 mN/m이다. 표면 활성 중합체는 전형적으로 매트릭스 중합체의 것보다 5 내지 25 mN/m 더 작고, 바람직하게는 매트릭스 중합체의 것보다 5 내지 15 mN/m 더 작다.

[0046] 표면 활성 중합체는 하기 일반 화학식 (IV)의 반복 단위 및 일반 화학식 (V)의 반복 단위를 포함한다:



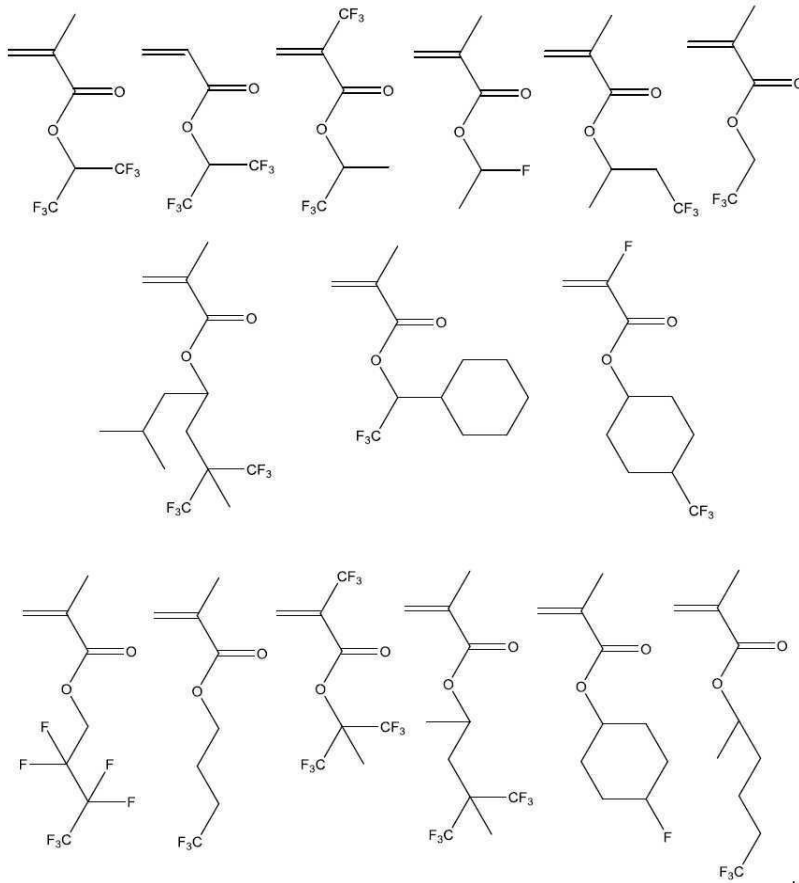
[0047]

[0048] 식 중, R₅는 독립적으로 H, 할로젠 원자, C₁-C₃ 알킬, 전형적으로 H 또는 메틸을 나타내고; R₆은 선형, 분지형 또는 환형의 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬, 전형적으로 C₁ 내지 C₁₂ 플루오로알킬을 나타내고; R₇은 선형, 분지형 또는 환형의 C₁ 내지 C₂₀ 플루오로알킬, 전형적으로 C₁ 내지 C₁₂ 플루오로알킬을 나타내고; L₃는 선택적으로 -O-, -S-, -COO- 및 -CONR-로부터 선택된 하나 이상의 연결 잔기와 함께 예를 들어 선택적으로 치환된 지방족, 예컨대 C₁ 내지 C₆ 알킬렌, 및 선택적으로 치환된 아릴렌, 예컨대 C₅-C₂₀ 아릴렌, 및 이의 조합으로부터 선택되는 다가의 연결기를 나타내고, 여기서 R은 수소 및 선택적으로 치환된 C₁ 내지 C₁₀ 알킬로부터 선택되고, L₃는 바람직하게는 -C(O)OCH₂-이고; n은 1 내지 5의 정수, 전형적으로 1이고; 여기에서 제2 중합체는 비-플루오르화 측쇄가 없고; 여기에서 상기 제2 중합체는 조성물의 총 고형분을 기준으로 1 내지 30 wt%의 양으로 존재한다. 명확성을 위하여, 일반식 (IV) 및 (V) 중의 R₅ 기는 측쇄가 아닌 중합체 골격의 일부인 것으로 고려된다.

[0049] 일반 화학식 (IV)의 모노머로부터 형성된 단위는 조성물에서 다른 중합체로부터의 표면 활성 중합체의 효과적인 상 분리, 향상된 동적 접촉각, 예를 들면, 증가된 후진 각도 및 감소된 슬라이딩 각도를 가능하게 하는 것으로 여겨진다. 일반 화학식 (V)의 모노머로부터 형성된 단위는 상 분리 및 향상된 동적 접촉각 특성뿐만 아니라 향상된 동적 접촉각에 기여할 뿐만 아니라 활성 표면 중합체에 유리한 히스테리시스 특성 및 수성 염기 현상액에서의 개선된 용해도를 부여하는 것으로 여겨진다.

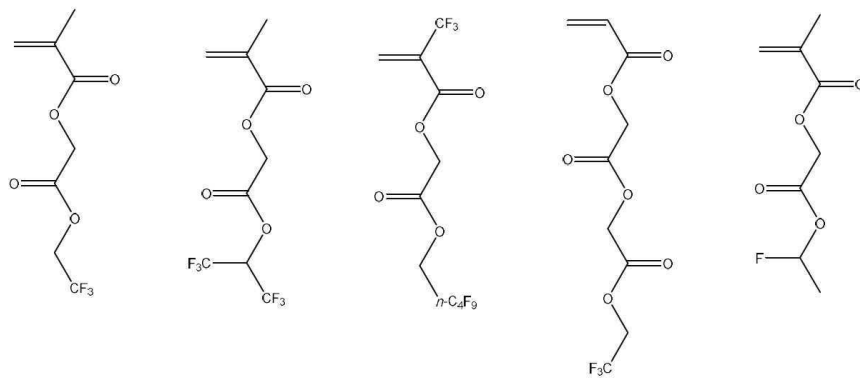
[0050] 일반 화학식 (IV)의 단위는 전형적으로 표면 활성 중합체의 총 반복 단위 기준으로 1 내지 90 몰%, 예를 들어 10 내지 40 몰%의 양으로 표면 활성 중합체에 존재한다. 일반 화학식 (IV)의 단위는 전형적으로 표면 활성 중합체의 총 반복 단위 기준으로 1 내지 90 몰%, 예를 들어 50 내지 80 몰%의 양으로 표면 활성 중합체에 존재한다.

[0051] 화학식 (IV)의 단위에 대한 예시적인 적합한 모노머는 하기를 포함한다:

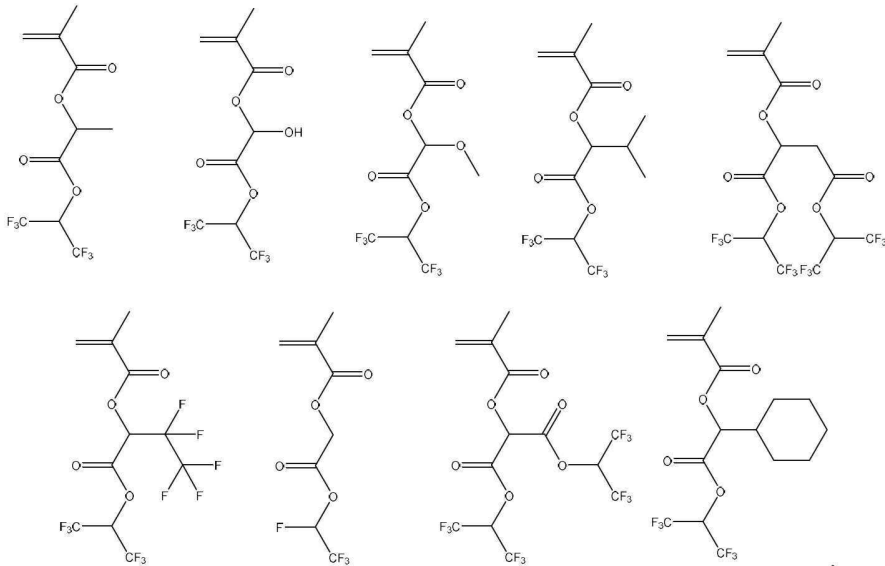


[0052]

[0053] 화학식 (V)의 단위에 대한 예시적인 적합한 모노머는 하기를 포함한다:



[0054]

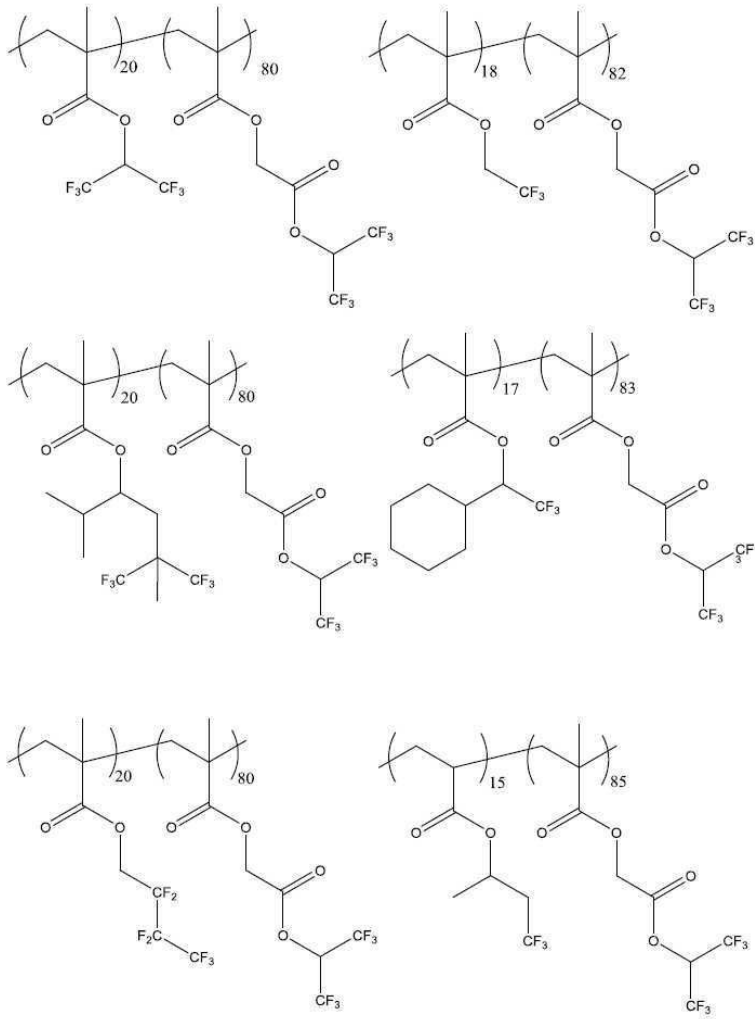


[0055]

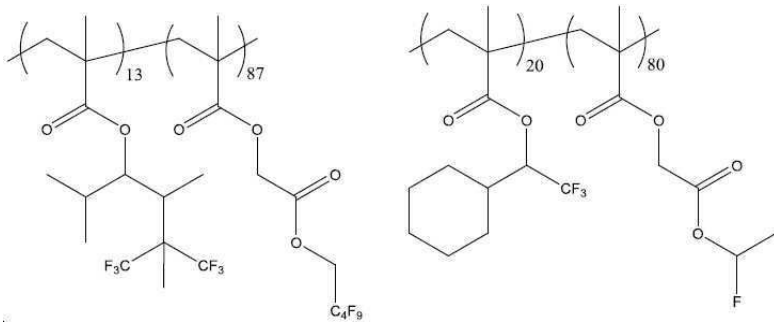
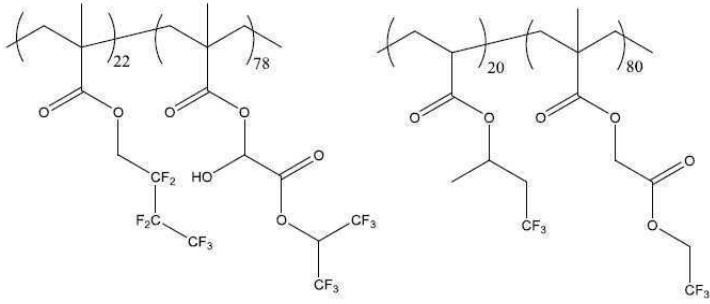
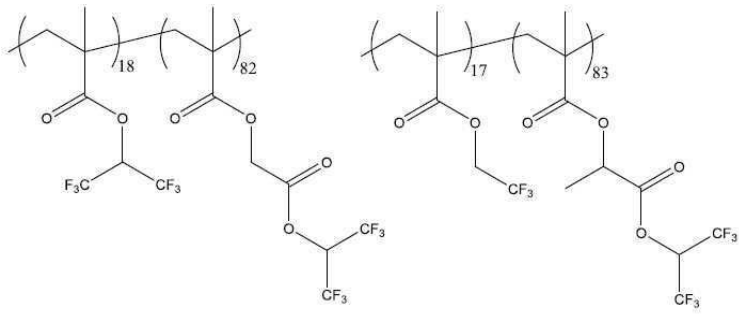
[0056]

표면 활성 중합체는 하나 이상의 추가 단위 유형을 포함할 수 있다. 표면 활성 중합체는, 예를 들어, 불소-함유 측쇄기, 예컨대 불소화 설포아미드기, 불소화 알콜올기, 불소화 에스테르기, 플루오르화 측쇄 상의 산 분해성 이탈기, 또는 이의 조합을 포함하는 하나 이상의 추가의 단위를 포함할 수 있다. 플루오로알코올기-함유 단위는 현상액 가용성을 향상시키기 위한 목적으로, 또는 향상된 동적 접촉각, 예를 들면 증가된 후진 각도 및 감소된 슬라이딩 각도가 가능하도록 그리고 현상액 친화성 및 가용성을 개선하기 위해 표면 활성 중합체에 존재할 수 있다. 사용되는 경우, 추가적인 유형의 단위는 전형적으로 표면 활성 중합체의 총 중합화 단위를 기준으로 1 내지 70 몰%의 양으로 표면 활성 중합체에 존재한다.

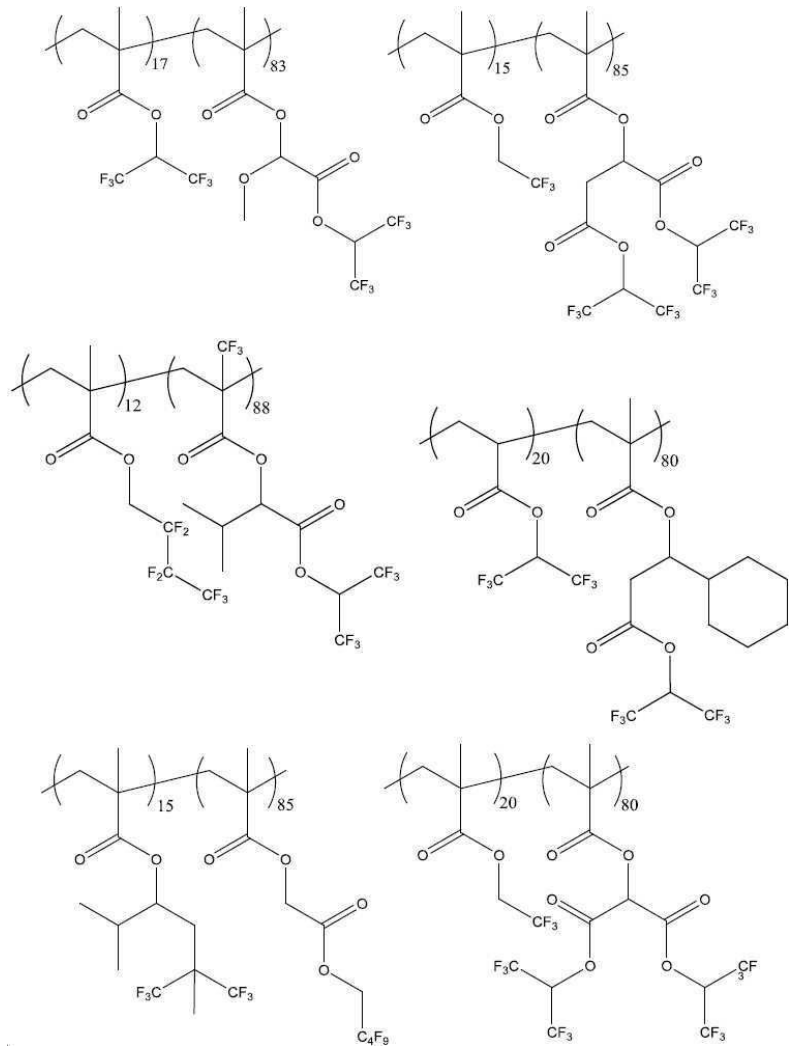
[0057] 표면 활성 중합체로서 유용한 예시적인 중합체는 예를 들면 하기를 포함한다:



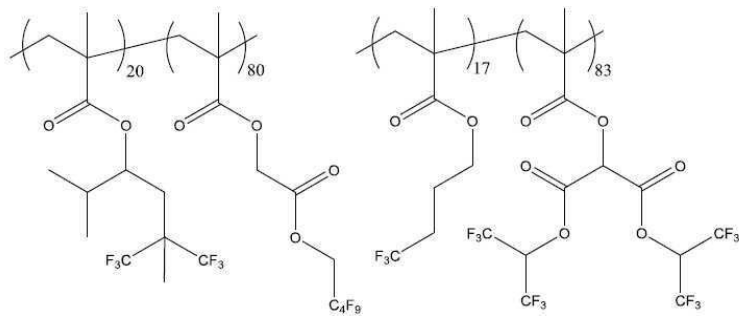
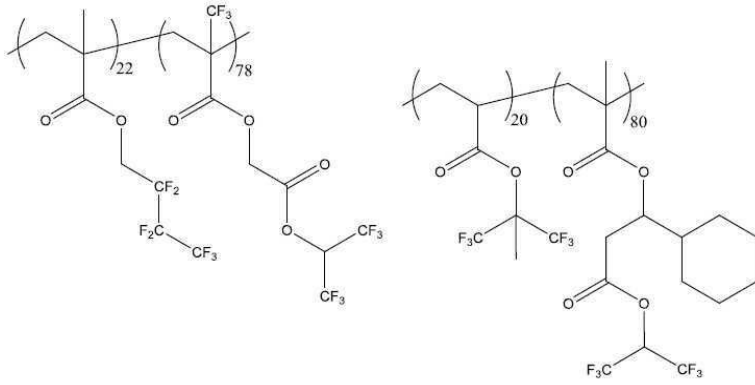
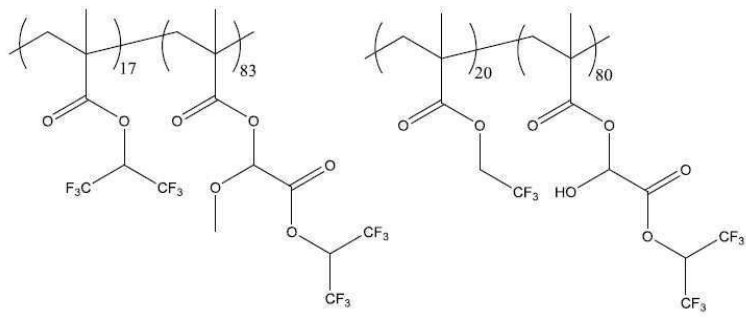
[0058]



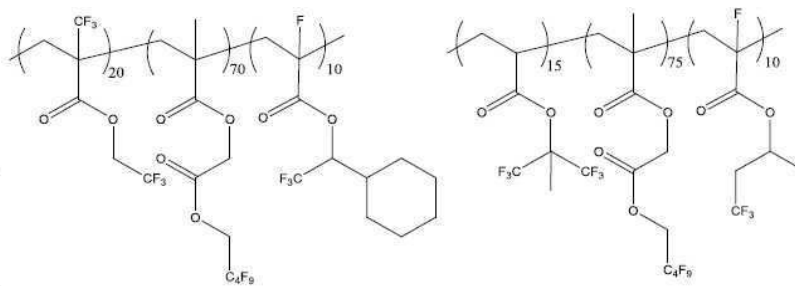
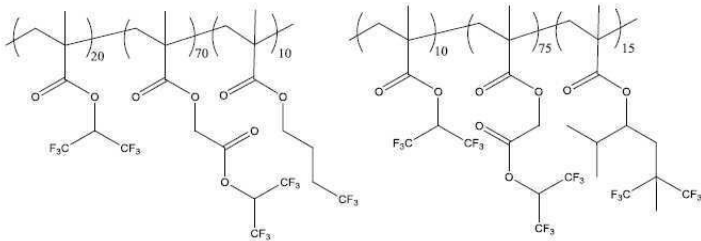
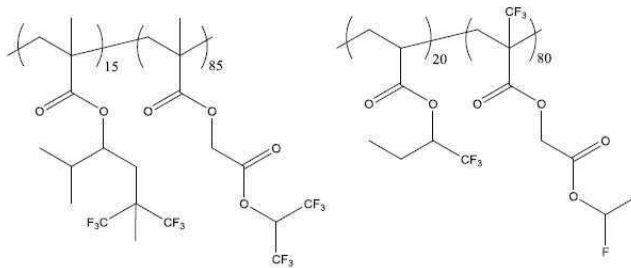
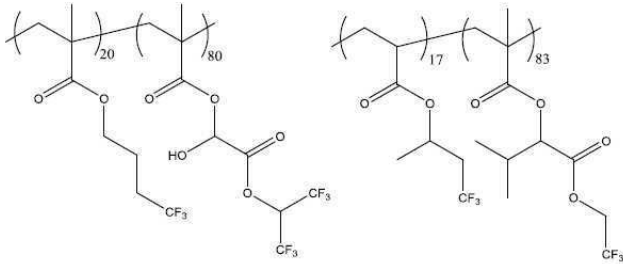
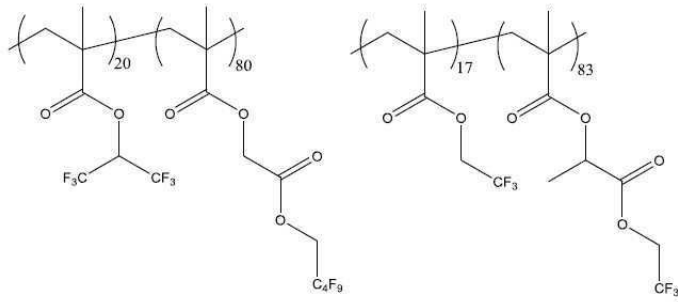
[0059]



[0060]



[0061]



[0062]

[0063]

[0064]

[0065]

[0066]

반도체 장비의 제조

액침 리소그래피용 표면 활성화 중합체에 대한 함량의 하한치는 일반적으로 포토레지스트 성분의 침출을 방지할 필요성에 의해 규정된다. 표면 활성화 중합체는 전형적으로 탑코트 조성물의 전체 고형분 기준으로 1 내지 30 중량%, 보다 전형적으로는 3 내지 20 중량% 또는 5 내지 15 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 표면 활성화 중합체의 중량 평균 분자량은 전형적으로 400,000 미만, 바람직하게는 5000 내지 50,000, 더욱 바람직하게는 5000 내지 25,000이다.

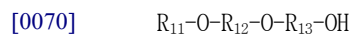
임의의 추가적인 중합체가 탑코트 조성물에 존재할 수 있다. 예를 들어, 레지스트 피치 프로파일을 조정하고 및/또는 레지스트 상부 손실을 제어하기 위한 목적으로 추가적인 중합체가 매트릭스 중합체 및 표면 활성화 중합체

이외에 제공될 수 있다. 추가적인 중합체는 전형적으로 매트릭스 중합체와 혼화성이고, 표면 활성 중합체와 실질적으로 불혼화성이고, 이로써 표면 활성 중합체는 탑코트/포토레지스트 계면으로부터 떨어져 다른 중합체로부터 탑코트 표면으로 자가-분리될 수 있다.

[0067] 탑코트 조성물을 제형화하고 캐스팅하는 전형적인 용매 물질은 탑코트 조성물의 성분을 용해하거나 또는 분산시키지만, 기저 포토레지스트 층을 현저하게 용해시키지 않는 임의의 것이다. 바람직하게는 전체 용매는 유기계의 (즉, 50 중량% 초과) 유기물, 전형적으로는 90 내지 100 중량%, 보다 전형적으로는 99 내지 100 중량% 또는 100 중량%의 유기 용매이고, 이는 예를 들면 총 용매 기준으로 0.05 내지 1 중량%의 양으로 존재할 수 있는 잔류 물 또는 다른 오염물을 포함하지 않는다. 바람직하게는 상이한 용매, 예를 들면, 2, 3개 이상의 용매의 혼합물이 조성물에서 다른 중합체(들)로부터 표면 활성 중합체를 분리하는 효과적인 상 분리를 달성하기 위해 사용될 수 있다. 용매 혼합물은 또한 분산 용적에서의 감소를 가능하게 하는 제형의 점도를 감소시키는데 효과적일 수 있다.

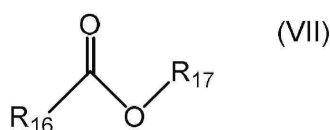
[0068] 예시적인 양태에서, 2-용매계 또는 3-용매계가 본 발명의 탑코트 조성물에 사용될 수 있다. 바람직한 용매계는 1차 용매 및 추가적인 용매를 포함하고, 시너 용매 (thinner solvent)를 포함할 수 있다. 1차 용매는 전형적으로 탑코트 조성물의 비용매 성분과 관련하여 우수한 가용성 특성을 나타낸다. 1차 용매의 원하는 비점은 용매계의 다른 성분에 좌우되는 한편, 비점은 전형적으로 추가적인 용매의 것보다 낮고, 120 내지 140°C, 예컨대 약 130°C의 비점이 전형적이다. 적합한 1차 용매는 예를 들어, n-부탄올, 이소부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 이소펜탄올, 2,3-디메틸-1-부탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 4-메틸-2-펜탄올, 이소헥산올, 이소헵탄올, 1-옥탄올, 1-노난올, 1-데칸올 및 이들의 혼합물과 같은 C₄ 내지 C₁₀의 1가 알콜을 포함한다. 1차 용매는 전형적으로 용매계를 기준으로 30 내지 80 중량%의 양으로 존재한다.

[0069] 추가적인 용매는 탑코트 조성물 내의 다른 중합체(들)과 표면 활성 중합체 사이의 상분리를 용이하게 하여 탑코트 구조체의 자가 분리를 용이하게 할 수 있다. 또한, 더 높은 비점의 추가적인 용매는 코팅 과정에서 틱 건조 효과를 감소시킬 수 있다. 추가적인 용매는 용매계의 다른 성분보다 더 높은 비점을 가지는 것이 전형적이다. 추가적인 용매의 바람직한 비점은 용매계의 다른 성분에 좌우될 것인 한편, 170 내지 200°C, 예컨대 약 190°C의 비점이 전형적이다. 적합한 추가적인 용매는 예를 들면 하기 화학식의 것과 같은 하이드록시 알킬 에테르를 포함한다:



[0071] 식 중, R₁₁은 선택적으로 치환된 C₁ 내지 C₂ 알킬기이고, R₁₂ 및 R₁₃은 선택적으로 치환된 C₂ 내지 C₄ 알킬기, 및 이성질체 혼합물을 포함하는 하이드록시 알킬 에테르의 혼합물로부터 독립적으로 선택된다. 예시적인 하이드록시 알킬 에테르는 디알킬 글리콜 모노-알킬 에테르 및 이의 이성질체, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 이의 이성질체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 추가적인 용매는 전형적으로 용매계를 기준으로 3 내지 15 중량%의 양으로 존재한다.

[0072] 묽은(thinner) 용매는 점도를 낮추기 위해 그리고 낮은 분산 용적에서의 코팅 피복을 개선하기 위해 사용될 수 있다. 시너 용매는 전형적으로 1차 용매에 비해 조성물의 비-용매 성분에 대해보다 더 좋지 않은 용매이다. 시너 용매의 바람직한 비점은 용매계의 다른 성분에 좌우될 것인 한편, 140 내지 180°C, 예컨대 약 170°C의 비점이 전형적이다. 적합한 시너 용매는 예를 들면 알칸 예컨대 C₈ 내지 C₁₂ n-알칸, 예를 들면 n-옥탄, n-데칸 및 도데칸, 이의 이성질체 및 이의 이성질체의 혼합물; 및/또는 알킬 에테르 예컨대 화학식 R₁₄-O-R₁₅의 것 (식 중, R₁₄ 및 R₁₅는 독립적으로 C₂ 내지 C₈ 알킬, C₂ 내지 C₆ 알킬, 및 C₂ 내지 C₄ 알킬로부터 선택됨)을 포함한다. 알킬 에테르기는 선형 또는 분지형, 대칭형 또는 비대칭형일 수 있다. 특히 적합한 알킬 에테르는 예를 들면 이소부틸 에테르, 이소펜틸 에테르, 이소부틸 이소헥실 에테르 및 이들의 혼합물을 포함한다. 다른 적합한 시너 용매는 에스테르 용매, 예를 들면, 하기 일반 화학식 (VII)으로 표시되는 것을 포함한다:



[0073]

[0074] 식 중, R₁₆ 및 R₁₇은 C₃ 내지 C₈ 알킬로부터 독립적으로 선택되고; R₁₆ 및 R₁₇에서의 탄소 원자의 총 수는 6 초과

이다. 적합한 이러한 에스테르 용매는, 예를 들어 프로필 펜타노에이트, 이소프로필 펜타노에이트, 이소프로필-3-메틸부타노에이트, 이소프로필 2-메틸부타노에이트, 이소프로필 피발레이트, 이소부틸 이소부티레이트, 2-메틸부틸 이소부티레이트, 2-메틸부틸 2-메틸부타노에이트, 2-메틸부틸 2-메틸헥사노에이트, 2-메틸부틸 헵타노에이트, 헥실 헵타노에이트, n-부틸 n-부티레이트, 이소아밀 n-부티레이트 및 이소아밀 이소발레레이트를 포함한다. 사용되는 경우 시너 용매는 전형적으로 용매계 기준으로 10 내지 70 중량%의 양으로 존재한다.

[0075] 특히 바람직한 용매계는 4-메틸-2-펜탄올, 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및 이소부틸 이소부티레이트를 포함한다. 예시적인 용매계는 2-성분계 및 3-성분계에 대하여 설명되었지만, 추가의 용매가 사용될 수 있음은 명백하다. 예를 들어, 하나 이상의 추가적인 1차 용매, 시너 용매, 추가적인 용매 및/또는 다른 용매가 사용될 수 있다.

[0076] 탑코트 조성물은 하나 이상의 다른 선택적인 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 반사 방지 성질, 흠형성 방지제 (anti-striation agent) 등을 향상시키기 위한 화학 방사선 및 콘트라스트 염료 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 사용되는 경우 이러한 임의의 첨가제는 소량 예컨대 오버코트 조성물의 전체 고형분 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 조성물에 존재한다.

[0077] 탑코트 조성물에 광산 발생제 (PAG) 및/또는 열적 산발생제 (TAG) 화합물과 같은 산 발생제 화합물을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 적합한 광산 발생제는 화학 증폭형 포토레지스트의 당해 분야에 공지되어 있으며, 이는 예를 들면 하기를 포함한다: 오늄염, 예를 들면, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리스(p-tert 부톡시페닐)술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 p-톨루엔술포네이트; 니트로벤질 유도체 예를 들면 2-니트로벤질-p-톨루엔술포네이트, 2,6-디니트로벤질-p-톨루엔술포네이트 및 2,4-디니트로벤질-p-톨루엔술포네이트; 술포산 에스테르, 예를 들면 1,2,3-트리스(메탄술포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄술포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔술포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들어, 비스(벤젠술포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔술포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들어 비스-O-(p-톨루엔술포닐)- α -디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄술포닐)- α -디메틸글리옥심; N-히드록시이미드 화합물의 술포산 에스테르 유도체, 예를 들면 N-히드록시숙신이미드 메탄술포산 에스테르, N-히드록시숙신이미드 트리플루오로메탄술포산 에스테르; 및 할로젠 함유 트리아진 화합물, 예를 들면 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리플루오로메틸)-1,3,5-트리아진. 이러한 PAG의 하나 이상이 사용될 수 있다.

[0078] 적합한 열산 발생제는 예를 들어 니트로벤질 토실레이트, 예컨대 2-니트로벤질 토실레이트, 2,4-디니트로벤질 토실레이트, 2,6-디니트로벤질 토실레이트, 4-니트로벤질 토실레이트; 벤젠술포네이트 예컨대 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-클로로벤젠술포네이트, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-니트로 벤젠술포네이트; 페놀계 술포네이트 에스테르 예컨대 페닐, 4-메톡시벤젠술포네이트; 유기산의 알킬 암모늄염 예컨대 10-캄포르술포산의 트리에틸암모늄염, 트리플루오로메틸벤젠 술포산, 퍼플루오로부탄 술포산; 및 특정 오늄염을 포함한다. 다양한 방향족 (안트라센, 나프탈렌 또는 벤젠 유도체) 술포산 아민 염이 미국특허번호 제3,474,054호, 제4,200,729호, 제4,251,665호 및 제5,187,019호에 개시된 것을 포함하는 TAG로서 사용될 수 있다. TAG의 예는 NACURE™, CDX™ 및 K-PURE™ 상표명 하에 미국 코네티컷주 노워크 소재의 King Industries 사에 의해 시판되는 것, 예를 들면, NACURE 5225, CDX-2168E, K-PURE™ 2678 및 K-PURE™ 2700을 포함한다. 이러한 TAG의 하나 이상이 사용될 수 있다.

[0079] 사용되는 경우, 하나 이상의 산 발생제는 탑코트 조성물에서 비교적 소량으로, 예를 들어 조성물의 총 고형분 기준으로 0.1 내지 8 중량%로 이용될 수 있다. 하나 이상의 산 발생제 화합물의 이러한 사용은 바람직하게는 기저 레지스트 층에서 패턴화된 현상된 이미지의 리소그래피 성능, 특히 해상도에 영향을 줄 수 있다.

[0080] 조성물로부터 형성된 탑코트 층은 전형적으로 193nm에서 1.4 이상의 굴절률을 가지며, 바람직하게는 193nm에서 1.47 이상의 굴절률을 갖는다. 매트릭스 중합체, 표면 활성 중합체, 추가적인 중합체 또는 오버코트 조성물의 다른 성분의 조성을 변화시킴으로써 굴절률은 조정될 수 있다. 예를 들어, 오버코트 조성물 중의 유기 함량의 상대적 양을 증가시키는 것은 층의 증가된 굴절률을 제공할 수 있다. 바람직한 오버코트 조성물 층은 표적 노광 과정에서 액침 유체와 포토레지스트 사이의 굴절률을 가질 것이다.

[0081] 포토레지스트 탑코트 조성물은 공지된 절차에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 용매 성분 중의 조성물의 고형분 성분을 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 조성물의 바람직한 총 고형분 함량은 조성물에서의 특정 중합체 및 바람직한 최종 층 두께와 같은 인자에 좌우될 것이다. 바람직하게는, 오버코트 조성물의 고형분 함량

은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 5 중량%이다. 전체 조성물의 점도는 전형적으로 1.5 내지 2 센티포이즈 (cp)이다.

[0082] 포토레지스트

[0083] 본 발명에서 유용한 포토레지스트 조성물은 산-민감성인 매트릭스 중합체를 포함하는 화학적으로-증폭된 포토레지스트 조성물을 포함하고, 이는 포토레지스트 조성물의 총의 일부로서 중합체 및 조성물 총이 소프트베이킹, 활성화 방사선에 대한 노광, 및 노광후 베이킹 이후 광산 발생체에 의해 발생하는 산과의 반응의 결과로서 현상액에서의 가용성의 변화가 진행됨을 의미한다. 레지스트 제형은 포지티브-작용성 또는 네거티브 작용성일 수 있지만, 전형적으로 포지티브-작용성이다. 포지티브형 포토레지스트에서, 가용성의 변화는 전형적으로 매트릭스 중합체 내의 산-분해성 기 예컨대 광산 분해성 에스테르 또는 아세탈기가 활성화 방사선에의 노광 및 열처리 시에 광산-촉진된 탈보호 반응이 진행되는 경우에 일어난다. 본 발명에 유용한 적합한 포토레지스트 조성물은 상업적으로 입수할 수 있다.

[0084] 193nm와 같은 파장에서의 영상화를 위해, 매트릭스 중합체는 전형적으로 페닐, 벤질 또는 다른 방향족 기를 실질적으로 함유하지 않거나 (예를 들면 15 몰% 미만) 또는 완전하게 함유하지 않고, 여기서 이러한 기는 방사선을 고도로 흡수한다. 방향족 기를 실질적으로 또는 완전하게 함유하지 않는 적합한 중합체는 유럽출원 EP930542A1 및 미국특허 제6,692,888호 및 제6,680,159호 (모두 Shipley Company)에 개시되어 있다. 바람직한 산-분해성 기는 예를 들면 3차 비환형 알킬 탄소 (예를 들면, t-부틸) 또는 3차 지환족 탄소 (예를 들면, 메틸아다만틸)(매트릭스 중합체의 에스테르의 카복실 산소에 공유 결합됨)를 함유하는 아세탈기 또는 에스테르기를 포함한다.

[0085] 적합한 매트릭스 중합체는 추가로 바람직하게는 산-분해성 (알킬)아크릴레이트 단위, 예컨대 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸아크릴레이트, 메틸아다만틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트 등, 다른 비환형 알킬 및 지환족 (알킬)아크릴레이트를 포함하는 (알킬)아크릴레이트 단위를 포함하는 중합체를 포함한다. 이러한 중합체는 예를 들면 미국 특허 제6,057,083호, 유럽공개특허 EP01008913A1 및 EP00930542A1, 및 미국특허 제6,136,501호에 기재되어 있다. 다른 적합한 매트릭스 중합체는 예를 들어 선택적으로 치환된 노르보넨, 예를 들면 미국특허 제5,843,624호 및 제6,048,664호에 기재된 중합체와 같은 비-방향족 환형 올레핀 (엔도고리형 이중 결합)의 중합 단위를 포함하는 것을 포함한다. 또 다른 적합한 매트릭스 중합체는 중합된 무수물 단위, 특히 유럽 공개 출원 EP01008913A1 및 미국특허 제6,048,662호에 기재된 바와 같은 중합된 말레산 무수물 및/또는 이타콘산 무수물 단위를 포함하는 중합체를 포함한다.

[0086] 또한, 헤테로원자, 특히 산소 및/또는 황을 함유하는 반복 단위를 함유하는 수지 (그러나, 무수물 이외에, 즉 단위가 케토 고리 원자를 함유하지 않음)가 매트릭스 중합체로서 적합하다. 헤테로지환식 단위는 중합체 골격에 융합될 수 있고, 노르보넨기의 중합에 의해 제공되는 것과 같은 융합된 탄소 지환식 단위 및/또는 말레산 무수물 또는 이타콘산 무수물의 중합에 의해 제공되는 무수물 단위를 포함할 수 있다. 이러한 중합체는 PCT/US01/14914 및 미국 출원 공개 제6,306,554호에 개시되어 있다. 다른 적합한 헤테로원자기-함유 매트릭스 중합체는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들면, 산소 또는 황) 함유 기, 예를 들어 미국특허 제7,244,542호에 개시된 것과 같은 예를 들면 하이드록시 나프틸기와 같은 기로 치환된 중합된 카보고리형 아릴 단위를 포함하는 중합체를 포함한다.

[0087] 상기 기재된 매트릭스 중합체 중 둘 이상의 블렌드가 포토레지스트 조성물에 적합하게 사용될 수 있다.

[0088] 포토레지스트 조성물에 사용하기에 적합한 매트릭스 중합체는 상업적으로 이용가능하고, 본 기술분야에 당업자에게 용이하게 제조될 수 있다. 매트릭스 중합체는 레지스트의 노광된 코팅층을 적합한 현상액에서 현상 가능하게 하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물에 존재한다. 전형적으로, 매트릭스 중합체는 레지스트 조성물의 총 고형분 기준으로 50 내지 95 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다. 매트릭스 중합체의 중량 평균 분자량 M_w 는 전형적으로 100,000 미만, 예를 들어 5000 내지 100,000, 보다 전형적으로 5000 내지 15,000이다.

[0089] 포토레지스트 조성물은 활성화 방사선에 노광될 때 조성물의 코팅층에 잠상을 생성시키기에 충분한 양으로 사용되는 광활성 성분 예컨대 광산 발생체 (PAG)를 더 포함한다. 예를 들어, 광산 발생체는 포토레지스트 조성물의 총 고형분 기준으로 1 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것이 적당할 것이다. 전형적으로, 소량의 PAG가 화학적으로 증폭되지 않는 물질과 비교하여 화학적으로 증폭된 레지스트에 적합할 것이다. 적합한 PAG는 화학 증폭형 포토레지스트의 기술분야에 공지되어 있고, 이는 예를 들면 탑코트 조성물과 관련하여 상기 기재된 것을 포함한다.

- [0090] 포토레지스트 조성물에 적합한 용매는 예를 들어, 하기를 포함한다: 글리콜 에테르, 예컨대 2-메톡시에틸 에테르 (디글라임), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 락테이트, 예컨대 메틸 락테이트 및 에틸 락테이트; 프로피오네이트, 예컨대 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 에톡시 프로피오네이트 및 메틸-2-하이드록시 이소부티레이트; 셀로솔브 에스테르, 예컨대 메틸 셀로솔브 아세테이트; 방향족 탄화수소, 예컨대 톨루엔 및 크실렌; 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸에틸 케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논. 전술한 용매 중 2개, 3개 이상의 용매의 블렌드와 같은 용매의 블렌드가 또한 적합하다. 용매는 전형적으로 포토레지스트 조성물의 총 중량 기준으로 90 내지 99 중량%, 보다 전형적으로 95 내지 98 중량%의 양으로 조성물에 존재한다.
- [0091] 포토레지스트 조성물은 또한 다른 임의의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 화학 방사선 및 콘트라스트 염료, 흡형성 방지제, 가소제, 속도 증강제, 증감제 등 중의 하나 이상을 포함할 수 있다. 사용되는 경우, 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 포토레지스트 조성물의 총 고형분 기준으로 0.1 내지 10 중량%와 같이 소량으로 조성물에 존재한다.
- [0092] 레지스트 조성물의 바람직한 임의의 첨가제는 첨가된 염기이다. 적합한 염기는 본 기술분야에 공지되어 있고, 이는 예를 들면 N,N-비스(2-하이드록시에틸)피발아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N1,N1,N3,N3-테트라부틸말론아미드, 1-메틸아제판-2-온, 1-알틸아제판-2-온 및 tert-부틸 1,3-디하이드록시-2-(하이드록시메틸)프로판-2-일 카르바메이트; 방향족 아민 예컨대 피리딘, 및 디-tert-부틸 피리딘; 지방족 아민 예컨대 트리이소프로판올아민, n-tert-부틸디에탄올아민, 트리스(2-아세톡시-에틸) 아민, 2,2',2'',2'''-(에탄-1,2-디일비스(아잔에트리일))테트라에탄올, 및 2-(디부틸아미노)에탄올, 2,2',2''-니트릴로트리에탄올; 고리형 지방족 아민 예컨대 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘, tert-부틸 1-피롤리딘카르복실레이트, tert-부틸 2-에틸-1H-이미다졸-1-카르복실레이트, 디-tert-부틸 피레파진-1,4-디카르복실레이트 및 N-(2-아세톡시-에틸) 모르폴린을 포함한다. 첨가된 염기는 포토레지스트 조성물의 총 고형분 기준으로 비교적 소량, 예를 들어 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%로 적합하게 사용된다.
- [0093] 포토레지스트는 공지된 절차에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 레지스트는 포토레지스트의 고형분 성분을 용매 성분 용해시킴으로써 코팅 조성물로서 제조될 수 있다. 포토레지스트의 바람직한 총 고형분 함량은 조성물에서의 특정 중합체, 최종 층 두께 및 노광 파장과 같은 인자에 좌우될 것이다. 전형적으로, 포토레지스트의 고형분 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 보다 전형적으로 2 내지 5 중량%로 변화된다.
- [0094] *리소그래피 처리*
- [0095] 액체 포토레지스트 조성물은 스핀 코팅, 침지, 롤러 코팅 또는 다른 통상적인 코팅 기술에 의해 기판에 도포될 수 있고, 스핀 코팅이 전형적이다. 스핀 코팅시, 코팅 용액의 고형분 함량은 사용된 특정 방사 장치, 용액의 점도, 스핀너의 속도 및 방사에 허용되는 시간의 양에 기초하여 원하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다.
- [0096] 본 발명의 방법에 사용되는 포토레지스트 조성물은 포토레지스트를 도포하기 위한 통상적인 방식으로 기판에 적합하게 적용된다. 예를 들어, 조성물은 마이크로 프로세서 또는 다른 집적 회로 부품의 제조를 위해 표면 상에 피처를 갖는 실리콘 웨이퍼 또는 하나 이상의 층으로 코팅된 실리콘 웨이퍼 위에 도포될 수 있다. 알루미늄-알루미늄 산화물, 갈륨 아세나이드, 세라믹, 석영, 구리, 유리 기판 등도 적합하게 사용될 수 있다. 포토레지스트 조성물은 전형적으로 반사 방지층, 예를 들어 유기 반사 방지층 상에 도포된다.
- [0097] 본 발명의 탑코트 조성물은 포토레지스트 조성물을 참조하여 상기 기재된 바와 같은 임의의 적합한 방법에 의해 포토레지스트 조성물 상에 도포될 수 있고, 스핀 코팅이 전형적이다.
- [0098] 표면 상의 포토레지스트의 코팅 이후, 이는 전형적으로 포토레지스트 코팅이 점착성이 없어질 때까지 용매를 제거하기 위해 가열될 수 있거나, 또는 포토레지스트 층이 탑코트 조성물이 도포된 이후에 건조될 수 있고, 포토레지스트 조성물 및 탑코트 조성물 층 모두로부터의 용매는 실질적으로 단일 열처리 단계에서 제거된다.
- [0099] 오버코팅된 탑코트 층을 갖는 포토레지스트 층은 이후 포토레지스트의 광활성 성분에 대해 활성적인 방사선에 패턴화된 포토마스크를 통해 노광된다. 노광은 전형적으로 액침 스캐너로 실시되나, 대안적으로 건조 (비-액침) 노광 장비로 실시될 수 있다.
- [0100] 노광 공정 동안, 포토레지스트 조성물 층은 전형적으로 약 1 내지 100 mJ/cm²의 범위의 노광 에너지를 갖는 패턴화된 활성화 방사선에 노광되고, 이는 노광 도구 및 포토레지스트 조성물의 성분에 따라 달라진다. 본 명세서

에서 포토레지스트에 대해 활성화되는 방사선에 대해 포토레지스트 조성물을 노광시키는 것에 대한 언급은 방사선이 예컨대 광활성 성분의 반응을 야기하여, 예를 들면 광산 발생제 화합물로부터 광산을 생성함으로써 포토레지스트에서 잠상을 형성할 수 있음을 나타낸다.

[0101] 포토레지스트 조성물 (및 감광성인 경우 탑코트 조성물)은 전형적으로 짧은 노광 파장, 예를 들면 300nm 미만의 파장 예컨대 248nm, 193nm의 파장 및 EUV 파장, 예컨대 13.5nm의 파장을 갖는 방사선에 의해 광활성화된다. 노광 후, 조성물의 층은 전형적으로 약 70°C 내지 약 160°C 범위의 온도에서 베이킹된다.

[0102] 이후, 필름은 전형적으로, 예를 들어 하기로부터 선택되는 수성 염기 현상액으로의 처리에 의해 현상된다: 4차 암모늄 수산화물 용액, 예컨대 테트라-알킬 암모늄 수산화물 용액, 전형적으로 0.26N 테트라메틸암모늄 수산화물; 아민 용액, 예컨대 에틸 아민, n-프로필 아민, 디에틸 아민, 디-n-프로필 아민, 트리에틸 아민 또는 메틸디에틸 아민; 알코올 아민, 예컨대 디에탄올 아민 또는 트리에탄올 아민; 및 환형 아민, 예컨대 피롤 또는 피리딘. 일반적으로 현상은 본 기술분야에서 인식된 과정에 따른다.

[0103] 포토레지스트 층의 현상 후에, 현상된 기판은 예를 들면 본 기술분야에 공지된 과정에 따라 레지스트를 함유하는 기판 영역을 화학적으로 에칭하거나 또는 도금함으로써 레지스트를 함유한 영역에 대해 선택적으로 처리될 수 있다. 이러한 처리 이후, 기판 상에 잔류된 레지스트는 공지된 스트리핑 과정을 사용하여 제거될 수 있다.

[0104] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0105] 실시예

[0106] 분자량 측정:

[0107] 중합체에 대한 수평균 및 중량 평균 분자량, Mn 및 Mw, 및 다분산도(PDI) 값 (Mw/Mn)을 굴절률 검출기가 장착된 Waters Alliance System GPC에서 폴리스티렌 당량값을 사용하여 겔 투과 크로마토 그래피 (GPC)에 의해 측정하였다. 샘플을 약 1mg/ml의 농도로 HPLC 등급 THF에 용해시키고, 4개의 Shodex™ 컬럼 (KF805, KF804, KF803 및 KF802)을 통해 주입하였다. 1ml/분의 유속 및 35°C의 온도를 유지하였다. 컬럼은 좁은 분자량 PS 표준 (EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.)으로 보정되었다.

[0108] 용해 속도 (DR) 측정:

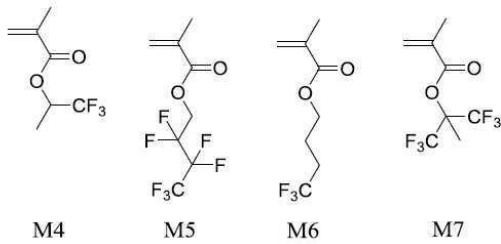
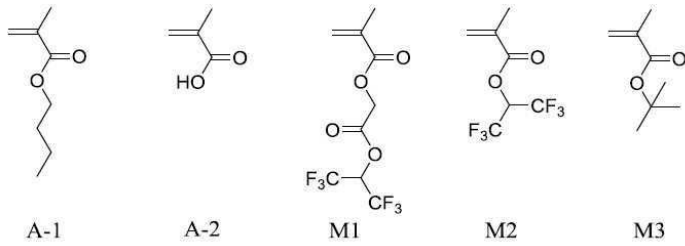
[0109] TEL ACT-8 웨이퍼 트랙에서, 8-인치 실리콘 웨이퍼를 120°C에서 30초 동안 HMDS로 프라이밍한 이후에, 1500rpm의 회전 속도를 사용하여 4-메틸-2-펜탄올 중 14 중량% 고형분을 함유하는 매트릭스 중합체 용액으로 코팅하였고, 웨이퍼를 90°C에서 60초 동안 소프트베이킹하였다. 필름 두께는 Thermawave Optiprobe 필름 두께 측정 도구로 측정되었으며, 전형적으로 약 400nm이었다. 용해 속도는 0.001초의 데이터 수집 간격을 사용하여 470nm 입사 파장에서 LTJ ARM-808EUV 용해 속도 모니터로 상에서 MF CD-26 현상액 (0.26N 수성 테트라메틸 암모늄 수산화물)에서 측정되었다.

[0110] 접촉각 측정

[0111] TEL ACT-8 웨이퍼 트랙 상에서, 8-인치 실리콘 웨이퍼를 120°C에서 30초간 헥사메틸디실라잔(HMDS)으로 프라이밍하고, 385Å의 각각의 탑코트 조성물로 코팅하고, 90°C에서 60초간 소프트-베이킹하였다. 각각의 탑코트 조성물에 대한 후퇴 접촉각(RCA)은 Kruss 접촉각 각도기에서 탈이온 밀리포어 여과수를 사용하여 측정하였다. 50μl의 수적 크기 및 1 단위/초의 틸트 속도로 실시되었다. 일단 수적이 시험 웨이퍼 표면 상에 있으면, 웨이퍼 스테이지 틸팅을 즉시 개시하였다. 웨이퍼 스테이지 틸팅 동안, 액적이 원래 위치로부터 미끌어져서 멀어질 때까지 1초당 20 프레임의 속도로 액적의 비디오를 찍었다. 비디오의 각 프레임, 및 액적이 막 미끌어지기 시작할 때의 프레임 상의 액적 이미지는 이의 상응하는 탄젠트선에 의해 RCA를 결정하는데 사용되었다.

[0113] 수지 제조:

[0114] 하기 모노머를 사용하여, 하기 기재된 바와 같이 매트릭스 중합체 및 표면 활성 중합체를 제조하였다.



[0115]

[0116] 매트릭스 중합체 (MP) 합성:

[0117] 10g의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 (PGME), 7g의 모노머 A1, 3g의 모노머 A2, 및 0.50g의 Wako V-601 개시제를 용기에서 합치고, 혼합물을 진탕시켜 성분을 용해하여, 공급 용액을 제조하였다. 8.6g PGME를 반응 용기에 도입하고, 용기를 질소로 30분 동안 퍼징하였다. 반응 용기를 이후 진탕하면서 95℃로 가열하였다. 공급 용액을 이후 반응 용기로 주입하였고, 1.5시간의 기간 동안 공급되었다. 반응 용기를 진탕하면서 추가의 3시간 동안 95℃로 유지하였고, 이후 실온으로 냉각시켰다. 중합체는 1/5 메탄올/물 (v/v)로의 반응 혼합물을 적가하여 침전시켰고, 여과에 의해 수집하였고, 진공 중에서 건조시켰다. 중합체 PM1을 백색 고체 분말로서 수득하였다 [12640 Da, PDI = 18, 중합체 중 A1:A2 = 70:30 wt%].

[0118] 표면 활성 중합체 (SAP) 합성:

[0119] 표면 활성 중합체 PSA1:

[0120] 둥근 바닥 플라스크에 90g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 및 1.54g의 Wako V-601 개시제를 첨가한 후, 24.71g의 모노머 M1 및 3.77g의 모노머 M2를 첨가하였다. 무색 용액은 질소 하에서 15분 동안 교반하면서 퍼징에 의해 탈산소화되었다. 반응 혼합물을 교반하고, 18시간 동안 85℃에서 가열하였다. 반응 혼합물은 그 후 실온으로 냉각되었다. 중합체는 1:4 메탄올:물 (v:v)로 반응 혼합물의 적가함으로써 침전시키고, 여과에 의해 수집하였고, 진공 중에서 건조시켰다. 이에 의해 표면 활성 중합체 PS1이 형성되었다 [M_w = 31090 Da, PDI = 2.45].

[0121] 표면 활성 중합체 PS2-PS6 및 CP1-CP3 (비교예):

[0122] 표면 활성 중합체 PS2-PS6 및 CP1-CP3 (비교예)는 표면 활성 중합체 PS1에 사용되는 것과 유사한 공정에 의해 합성되었다. 각각의 중합체에 대해, 구조 단위, ¹H NMR (600MHz)에 의해 결정되는 조성 비율, 중량 평균 분자량, 및 분산도(M_w/M_n)는 표 1에 나타나있다.

표 1

실시예	표면 활성 폴리머	모노머 (mol%)							Mw/Mn (kDa)	RCA (°C)	TMAH DR (Å/s)
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7			
1	PS1	90	10						45.53/15	88.1	3.2
2	PS2	80	20						31.09/12.66	88.3	0.7
3	PS3	77			23				15.94/9.53	90.1	2.1
4	PS4	56				44			18.99/8.22	83.2	0.5

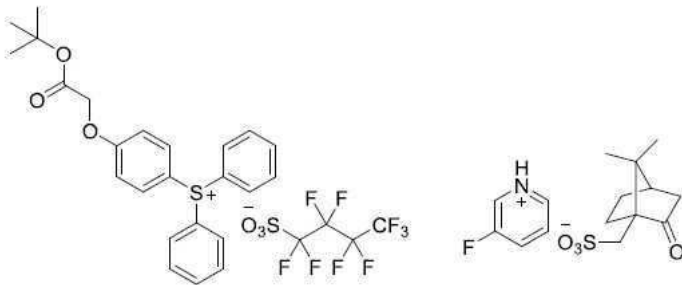
실시예	표면 활성 폴리머	모노머 (mol%)							Mw/Mn (kDa)	RCA (°C)	TMAH DR (Å/s)
		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7			
5	PS5	56					44		23.5/8.19	82.6	0.5
6	PS6	57						43	26.3/8.9	90.3	0.5
7(Comp)	CP1	30		70					11.7/5.85	83.1	0
8(Comp)	CP2	50		50					10.69/7.43	85.6	0
9(Comp)	CP3	90		10					12.5/9.4	86.2	9.3

Comp = 비교예 RCA= 후퇴 접촉각

[0123]

[0125] 탐코트 첨가제:

[0126] 하기의 소분자 첨가제 B1 및 C1를 사용하여, 하기 기재된 바와 같이 탐코트 조성물을 제조하였다.



B1

C1

[0127]

[0128] 탐코트 조성물 제조:

[0129] 표 2에 기재된 성분을 4-메틸-2-펜탄올, 이소부틸 이소부티레이트 및 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르를 포함하는 용매계에 표 2에 기재된 양으로 첨가하여, 탐코트 조성물을 제형화하였다. 각 혼합물을 0.2µm PTFE 디스크를 통해 여과하였다.

표 2

탑코트 조성물	매트릭스 폴리머 PM1	표면 활성 폴리머 PS	화합물 B1	화합물 C1	용 매		
					4M2P (32.564)	IBIB (60.195)	DPM (5.921)
TC1	1.142	PS1 (0.158)	0.013	0.007	4M2P (32.564)	IBIB (60.195)	DPM (5.921)
TC2	1.142	PS2 (0.158)	0.013	0.007	4M2P (32.564)	IBIB (60.195)	DPM (5.921)
TC3 (Comp)	1.142	CP2 (0.158)	0.013	0.007	4M2P (32.564)	IBIB (60.195)	DPM (5.921)
TC4 (Comp)	1.142	CP3 (0.158)	0.013	0.007	4M2P (32.564)	IBIB (60.195)	DPM (5.921)

Comp = 비교예 ; 4M2P = 4-메틸-2-펜탄올; IBIB = 이소부틸 이소부티레이트; DPM = 디프로필렌 글리콜 메틸 에테르
모든 값은 그램(g)임 .

[0130]

[0131]

리소그래피 및 패턴 결합 시험:

[0132]

패턴 결합 시험은 TEL Lithius 300 mm 웨이퍼 트랙, 및 1.35 NA, 0.85/0.75 내부/외부 시그마에서의 ASML 1900i 액침 스캐너, 및 X 편광을 갖는 쌍극 35Y 조명을 사용하여 실시하였다. 300mm 코팅되지 않은(bare) Si 웨이퍼를 205℃에서 60초 동안 경화를 이용한 AR™ 40A 반사방지제(The Dow Chemical Company)로의 코팅으로, 800 Å의 두꺼운 제1 바닥 반사 방지 코팅(BARC)을 형성하였다. AR™ 104 반사방지제 (The Dow Chemical Company)는 175℃에서 60초 동안의 경화를 사용하여 제1 BARC 층에 코팅되어, 400Å 두께의 제2 BARC 층을 형성하였다. EPIC™ 2099 포토레지스트 (The Dow Chemical Company)를 BARC 스택 위에 코팅하고, 95℃에서 60초 동안 소프트 베이킹하여, 950Å의 포토 레지스터 층을 형성하였다. 포토 레지스터 층은 각각의 탑코트 조성물 TC1-TC4로 코팅되고, 90℃에서 60초 동안 소프트베이킹되어, 385Å의 두께가 되었다. 웨이퍼를 45nm 1:1 선/공간 패턴으로 침지 스캐너 상에 노출시키고, 95℃에서 60초 동안 추후-노광 베이킹되었다. 추후-노광 베이킹 후, 웨이퍼를 20 초 루프 주기로 0.26N 수성 TMAH 현상액에서 현상하고, 증류수로 헹구고 회전 건조시켰다. 패턴화된 웨이퍼는 KLA-Tencor 2800 결합 관측 수단 상에서 관찰되었다. 결합 분석의 결과는 표 3에 제공되었다.

표 3

탑코트 조성물	표면 활성 폴리머	M1 (mol%)	M2 (mol%)	M3 (mol%)	결합 밀도 (/cm ²)
TC1	PS1	90	10	-	0.37
TC2	PS2	84	16	-	0.38
TC3 (Comp)	CP2	50	-	50	1.27
TC4 (Comp)	CP3	90	-	10	4.63

[0133]