



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0078673
(43) 공개일자 2012년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 317/14 (2006.01) **C07D 317/08**
(2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0000213

(22) 출원일자 2012년01월02일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

61/429,101 2010년12월31일 미국(US)

(71) 출원인

룸 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘. 씨.

미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

오버 마티아스 에스.

미국 미시간주 48642 미들랜드 휘스퍼링 오크 씨클 5007

배영철

미국 매사추세츠주 02493 웨스턴 브라운 스트리트 74

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최규팔

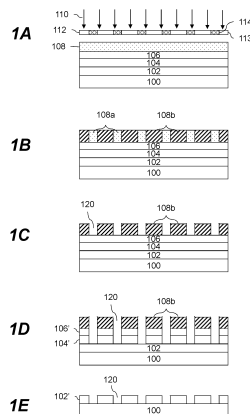
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 모노머, 포토레지스트 조성물 및 포토리소그래피 패턴의 형성 방법

(57) 요약

아세탈 부분을 함유하는 (메트)아크릴레이트 모노머, 상기 모노머로부터 형성된 단위를 함유하는 폴리머 및 이 폴리머를 함유하는 포토레지스트 조성물이 제공된다. 상기 모노머, 폴리머 및 포토레지스트 조성물은 포토리소그래피 패턴을 형성하는데 유용하다. 포토레지스트 조성물로 코팅된 기판, 포토리소그래피 패턴 형성 방법 및 전자 디바이스가 또한 제공된다. 이들 조성물, 방법 및 코팅 기판은 반도체 디바이스의 제조에 특히 적용가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

류이

미국 매사추세츠주 01778 웨일랜드 유니퍼 레인 1

이승현

미국 매사추세츠주 01752 말버러 실버 리프 웨이
-아파트먼트 32 78

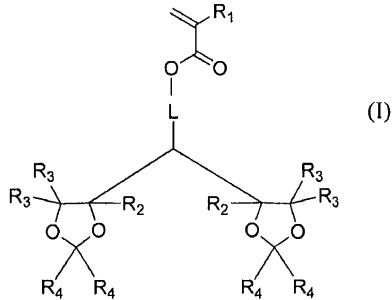
박종근

미국 매사추세츠주 01749 허드슨 센트럴
스트리트-아파트먼트 1201 307

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)의 모노머:



상기 식에서,

L은 단일 결합 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내고;

R_1 은 수소 또는 $C_1 - C_3$ 알킬 그룹을 나타내며;

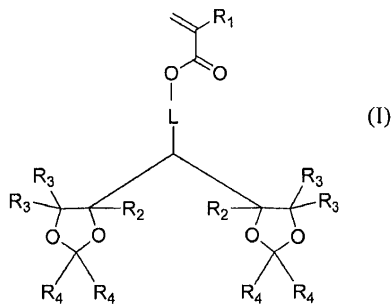
R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내고;

R_3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성하며;

R_4 는 각각 독립적으로 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성한다.

청구항 2

하기 화학식 (I)의 모노머로부터 형성된 단위를 포함하는 폴리머:



상기 식에서,

L은 단일 결합 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내고;

R_1 은 수소 또는 $C_1 - C_3$ 알킬 그룹을 나타내며;

R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내고;

R_3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성하며;

R_4 는 각각 독립적으로 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성한다.

청구항 3

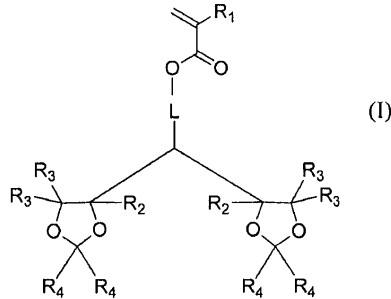
제 2 항에 있어서, 락톤 부분을 가지는 제2 단위를 추가로 포함하는 폴리머.

청구항 4

하기 화학식 (I)의 모노머로부터 형성된 단위를 포함하는 폴리머; 및

포토에시드 발생제를 포함하는

포토레지스트 조성물:



상기 식에서,

L은 단일 결합 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내고;

R_1 은 수소 또는 $C_1 - C_3$ 알킬 그룹을 나타내며;

R_2 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내고;

R_3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성하며;

R_4 는 각각 독립적으로 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성한다.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 폴리머가 락톤 부분을 갖는 제2 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 폴리머가 에테르, 에스테르, 극성 그룹 또는 산 불안정성 부분을 가지며 제1 및 제2 단위와 상이한 제3 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 폴리머가 산-불안정성 알킬 또는 알킬옥시 (메트)아크릴레이트인 모노머로부터 형성된 제2 단위를 추가로 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 8

기판; 및 상기 기판 표면 위에 제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물층을 포함하는, 코팅 기판.

청구항 9

(a) 기판 표면에 패턴화될 하나 이상의 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계;

(b) 상기 패턴화될 하나 이상의 층 위에 제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 포토레지스트 조성물층을 도포하는 단계;

- (c) 상기 포토레지스트 조성물 층을 화학 조사전에 패턴식(patternwise)으로 노광시키는 단계;
 - (d) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 노광후 베이킹(post-exposure bake) 공정에서 가열하는 단계; 및
 - (e) 상기 포토레지스트 조성물 층에 현상제를 적용하여 포토레지스트층의 일부를 제거함으로써 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 포토리소그래피 패턴의 형성 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 포토레지스트층의 비노광 영역을 현상제로 제거하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 디바이스 제조에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 모노머, 포토레지스트 조성물, 코팅 기관 및 네거티브 톤 현상 공정을 사용하여 미세 패턴을 형성하도록 하는 포토리소그래피 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조 산업에 있어서, 포토레지스트 물질은 이미지를 기관 자체뿐만 아니라, 하나 이상의 하부(underlying) 층, 예컨대 반도체 기관 위에 배치된 금속, 반도체 및 유전체 층에 전달하는데 사용된다. 반도체 장치의 집적 밀도를 증가시키고 나노미터(nm) 범위의 크기를 갖는 구조물의 형성을 가능케 하기 위하여, 고-분할능을 가진 포토레지스트 및 포토리소그래피 처리 도구(tool)가 개발되었고 계속 개발 중에 있다.

[0003] 반도체 디바이스에서 나노미터-스케일 피처 크기를 달성하기 위한 한 방법은 화학적으로 증폭된 포토레지스트의 노광동안 단파장, 예를 들어 193 nm 이하의 광을 사용하는 것이다. 침지(immersion) 리소그래피는, 예를 들어 KrF 또는 ArF 광원을 갖춘 스캐너와 같은 이미지화 장치의 렌즈 개구수(numerical aperture)를 효과적으로 증가시킨다. 이는 이미지화 장치의 최종 표면과 반도체 웨이퍼의 상부 표면 사이에 상대적으로 고 굴절율 유체(즉, 침지 유체)를 사용함으로써 달성된다. 침지 유체는 공기 또는 비활성 가스 매질을 사용한 것보다 훨씬 많은 양의 광을 레지스트 층에 집중되도록 할 수 있다.

[0004] 레일리 방정식(Rayleigh equation)에 의해 정의되는 이론적 분할능 한계(resolution limit)는 다음과 같다:

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

[0005] 상기 식에서,

[0006] k_1 은 처리 인자(process factor)이고,

[0007] λ 는 이미지화 톨의 파장이며,

[0008] NA 는 이미지화 렌즈의 개구수이다.

[0009] 침지 유체로 물을 사용할 경우, 최대 개구수는, 예를 들어 1.2에서 1.35로 증가할 수 있다. 라인 및 스페이스 패턴을 프린팅하는 경우 k_1 이 0.25일 때, 193 nm 침지 스캐너는 36 nm 절반(half)-피치 라인 및 스페이스 패턴만을 분할할 수 있을 것이다. 접촉 홀 또는 임의의 2D 패턴을 프린팅하기 위한 분할능은, k_1 에 대한 이론적 한계가 0.35인 다크 필드 마스크(dark field mask)를 갖는 낮은 공간 이미지 콘트라스트(contrast)로 인해 보다 제한적이다. 따라서, 접촉 홀의 가장 작은 절반-피치는 약 50 nm로 제한된다. 표준 침지 리소그래피 공정은 일반적으로 보다 높은 분할능을 요구하는 디바이스의 제조에는 적합하지 않다.

[0010] 침지 리소그래피에서 포지티브 톤 현상의 실제 분할능을 확장하기 위해 재료 및 처리 관점 모두에서 상당한 노력이 있어 왔다. 이러한 일 예는 전통적 포지티브형 화학적 증폭 포토레지스트의 네거티브 톤 현상(negative tone development, NTD)을 포함한다. NTD는 임계 다크 필드 층의 프린팅을 위해 브라이트 필드 마스크(bright field mask)로 얻어지는 월등한 이미지화 품질을 사용할 수 있게 하는 이미지 반전 기술이다. NTD 레지스트는 전형적으로 산-불안정성(acid-labile) (또는 산-절단성(acid-cleavable)) 그룹 및 포토에시드

발생제(photoacid generator)를 갖는 수지를 이용한다. 화학 조사선(actinic radiation)에 노광시키면 포토에시드 발생제가 산을 형성하게 되고, 이 산이 노광후 베이킹(post-exposure baking) 동안 산-불안정성 그룹을 절단하여 노광 영역내 극성 스위칭을 초래한다. 그 결과, 레지스트의 노광 영역과 비노광 영역 간에 용해도 특성 차이가 생겨 레지스트의 비노광 영역이 특정 유기 현상제, 전형적으로 케톤, 에스테르 또는 에테르와 같은 유기 현상제에 의해 제거됨으로써 불용성 노광 영역에 의해 생성되는 패턴이 남게 된다. 이러한 공정은, 예를 들어, 구달(Goodall) 등의 미국 특허 제6,790,579호에 기재되어 있다. 이 문헌은 산-발생 개시제 및 폴리머 백본을 따라 반복되는(recurring) 산-불안정성 펜던트(pendant) 그룹을 함유하는 폴리사이클릭 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물을 개시한다. 노광 영역을 알칼리 현상제로 선택적으로 제거하거나, 비노광 영역을 네거티브 톤 현상에 적절한 비극성 용매로 처리하여 선택적으로 제거할 수 있다.

[0012] 통상의 193 nm 포토레지스트를 NTD 공정에 적용하는 경우 특정 문제가 야기될 수 있다. 현상된 포토레지스트 패턴은 예를 들어, 노광전 레지스트 층보다 상당한 두께 손실을 입을 수 있는 것으로 나타났다. 이는 후속 에칭동안 레지스트 패턴 부분이 완전 부식함으로써 패턴 결함을 야기할 수 있다. 두께 손실은 통상 사용되는 벌키한 산 불안정성 그룹, 예컨대 대형 삼급 알킬 에스테르 그룹이 레지스트 층으로부터 절단되어 손실되는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 극성 스위칭을 위해 이같은 벌키한 산 불안정성 그룹만을 필요로 하는 통상적인 193 nm 포토레지스트에서 두께 손실은 이러한 그룹의 고함량으로 인해 특히 문제가 될 수 있다. 더 두꺼운 레지스트층을 사용하게 되면 패턴 붕괴 및 초점 깊이 감소와 같은 다른 문제가 발생할 수 있기 때문에, 이것이 실질적인 해결방안이 될 수는 없다. NTD에 전형적인 193 nm 포토레지스트를 사용하는 경우 패턴 붕괴 발생은 (메트)아크릴레이트-기반 폴리머로부터 특히 극성 스위칭에 단독으로 관여하는 특정 산-불안정성 그룹, 예를 들어, 삼급 알킬 에스테르 및 아세탈 이탈기의 절단 후 포토레지스트의 노광 영역에서 발생하는 비교적 다량의 (메트)아크릴산 단위에 의해 악화되는 것으로 여겨진다. (메트)아크릴산 단위는 레지스트 패턴과 기판 사이의 극성 미스매치에 따른 유기 및 Si-기반 무기 기판에 좋지 않은 접착성에 기여한다. NTD에 극성 스위칭을 위해 상기 언급된 벌키한 산 불안정성 그룹에 단독 의존하는 이러한 통상의 포토레지스트를 사용하여 일어날 수 있는 또 다른 문제는 내에칭성 감소이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

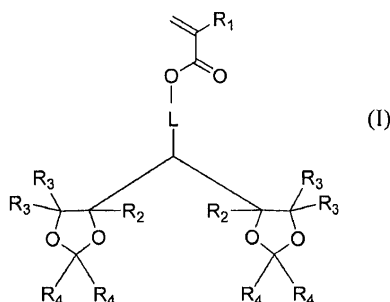
[0013] 전자 디바이스 제조에서 미세 패턴을 형성할 수 있고 당업계가 직면하고 있는 상기 언급된 하나 이상의 문제점을 없앴거나, 상당히 개선시킨 네거티브 톤 현상용의 개량된 폴리머, 포토레지스트 조성물 및 포토리소그래피 방법이 당업계에서 지속적으로 요구되고 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 개요

[0015] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 특정 아세탈 부분을 포함하는 모노머로부터 부분적으로 형성된 폴리머를 포함한다. 본 발명의 바람직한 조성물 및 방법은 포토리소그래피 처리시 두께 손실을 감소시키고, 패턴 붕괴 마진, 분할 및 광속도 개선을 가져올 수 있다.

[0016] 본 발명의 제1 측면에 따라, 모노머가 제공된다. 모노머는 하기 화학식 (I)을 가진다:



[0017]

[0018] 상기 식에서,

[0019] L은 단일 결합 또는 C₁ - C₁₀ 유기 그룹을 나타내고;

- [0020] R₁은 수소 또는 C₁ - C₃ 알킬 그룹을 나타내며;
- [0021] R₂는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C₁ - C₁₀ 유기 그룹을 나타내고;
- [0022] R₃은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 C₁ - C₁₀ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성하며;
- [0023] R₄는 각각 독립적으로 C₁ - C₁₀ 유기 그룹을 나타내거나, 결합된 공통 탄소 원자와 함께, 임의로 환을 형성한다.
- [0024] 본 발명의 다른 측면에 따라, 상술된 바와 같은 화학식 (I)의 모노머의 제조방법이 제공된다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 폴리머가 제공된다. 폴리머는 상술된 바와 같은 화학식 (I)의 모노머로부터 형성된 단위를 포함한다. 폴리머는 1, 2, 3, 4 또는 그 이상의 추가 단위를 함유하는 호모폴리머 또는 코폴리머 형태를 취할 수 있다. 예를 들어, 폴리머는 바람직하게는 락톤 부분을 가지는 제2 단위 및 에테르, 에스테르, 극성 그룹 또는 산 불안정성 부분을 가지는 제3 단위를 추가로 포함하며, 상기 제3 단위는 제1 단위 및 제2 단위와 상이하다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 포토레지스트 조성물이 제공된다. 포토레지스트 조성물은 본원에 기술된 바와 같은 본 발명의 폴리머 및 포토에시드 발생제를 포함한다.
- [0027] 포토리소그래피 패턴의 형성 방법이 또한 제공된다. 본 방법은 (a) 기판 표면에 패턴화될 하나 이상의 층을 포함하는 기판을 제공하는 단계; (b) 상기 패턴화될 하나 이상의 층 위에 본원에 기술된 포토레지스트 조성물의 층을 도포하는 단계; (c) 상기 포토레지스트 조성물 층을 화학 조사선에 패턴식(patternwise)으로 노광시키는 단계; (d) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 노광후 베이킹(post-exposure bake) 공정에서 가열하는 단계; 및 (e) 상기 포토레지스트 조성물 층에 현상제를 적용하여 포토레지스트층의 일부를 제거함으로써 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계를 포함한다. 네거티브 톤 현상 방법에서는, 포토레지스트 층의 비노광 영역을 현상제로 제거하여 포토레지스트 패턴을 형성한다. 포지티브 톤 현상 방법에서는, 포토레지스트 층의 노광 영역을 현상제로 제거하여 포토레지스트 패턴을 형성한다.
- [0028] 코팅 기판이 또한 제공된다. 코팅 기판은 기판; 및 기판 표면에 본원에 기재된 본 발명의 포토레지스트 조성물층을 포함한다.
- [0029] 본원에 기재된 방법에 의해 형성된 전자 디바이스도 또한 제공된다.
- [0030] 본원에서, "g"는 그램을 의미하고; wt%는 중량 퍼센트를 의미하며; "L"은 리터를 의미하고; "mL"은 밀리리터를 의미하며; "nm"은 나노미터를 의미하고; "mm"은 밀리미터를 의미하며; "min"은 분을 의미하고; "h"는 시간을 의미하며; "Å"은 앙스트롬을 의미하고; "mol%"는 몰 퍼센트를 의미하며; "Mw"는 중량평균분자량을 의미하고; "Mn"은 수평균분자량을 의미하며; 단수는 복수의 개념도 포함한다.
- [0031] 본 발명을 하기 도면을 참조하여 설명한다. 도면상에서 동일한 참조 숫자는 동일한 특징을 나타낸다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명은 모노머, 포토레지스트 조성물, 코팅 기판 및 네거티브 톤 현상 공정을 사용하여 미세 패턴을 형성하도록 하는 포토리소그래피 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1A-E는 본 발명에 따른 포토리소그래피 패턴 형성을 위한 공정 흐름을 나타낸다.
- 도 2-3은 실시예에 기술된 포토레지스트 조성물에 대한 콘트라스트 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

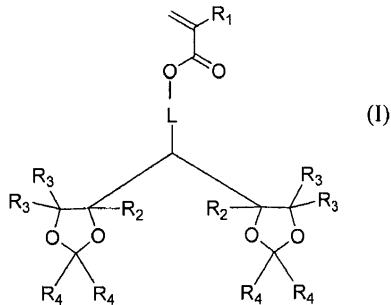
- [0034] 상세한 설명

- [0035] 모노머

- [0036] 본 발명의 모노머는 각각 아세탈 그룹 및 다수의 환 구조를 포함한다. 본원에 사용된 용어 아세탈 및 아세탈 그룹(들)은 각각 케탈 및 케탈 그룹을 포괄한다. 아세탈 그룹의 특징인, 두개의 산소 원자 및 각 환내 산소

원자에 연결된 제2 탄소원자("아세탈 제2 탄소 원자")는 환 구조의 일부를 형성한다. 연결된 아세탈 제2 탄소 원자는 예를 들어 환 구조에 펜던트된 두 그룹의 형태를 취할 수 있거나, 아세탈 제2 탄소 원자와 함께, 환 구조의 형태를 취할 수 있는 구조이다. 아세탈 제2 탄소 원자는 펜던트 그룹(들)과 함께 산 불안정성이고, 활성화 조사선 및 열 처리에 노출시 포토에시드-촉진 탈보호 반응을 겪을 수 있다. 환의 아세탈 제2 탄소 원자 및 펜던트 그룹(들)의 절단으로 전자의 아세탈 산소 원자를 가지는 하이드록시 그룹이 형성될 것으로 판단된다. 이는 모노머를 유기 용매에 덜 용해되도록 하거나 실질적으로 불용성이 되도록 할 것으로 판단된다. 그 결과, 유기 용매에 덜 용해되거나 실질적으로 불용성으로 되는, 모노머로부터 형성된 폴리머 및 이 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물이 제조됨으로써 상기 포토레지스트 조성물층에 네거티브형 이미지가 형성된다.

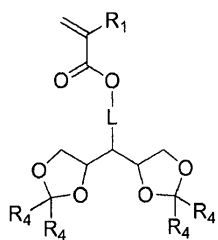
모노머는 하기 화학식 (I)을 가진다:



상기 식에서,

L은 단일 결합 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹, 예를 들어, $C_1 - C_{10}$ 또는 $C_1 - C_6$ 알킬렌, $C_2 - C_{10}$ 또는 $C_2 - C_6$ 알케닐렌, $C_3 - C_8$ 알리사이클릭, $C_2 - C_{10}$ 또는 $C_2 - C_7$ 알킬 에스테르, 또는 $C_2 - C_{10}$ 또는 $C_2 - C_8$ 알킬 에테르를 나타낸다. R_1 은 수소 또는 $C_1 - C_3$ 알킬 그룹, 전형적으로 수소 또는 메틸을 나타낸다. R_2 는 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹, 예컨대 $C_1 - C_{10}$ 또는 $C_1 - C_6$ 알킬, $C_2 - C_{10}$ 또는 $C_2 - C_6$ 알케닐을 나타낸다. 각 R_3 은 독립적으로 수소 원자 또는 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹, 예를 들어, $C_1 - C_{10}$ 또는 $C_1 - C_6$ 알킬, 알데하이드, 알콕시카보닐, 벤질옥시메틸, 페닐설폰옥시메틸 또는 토실옥시메틸을 나타낸다. 공통 탄소 원자에 결합된 R_3 그룹은 함께, 임의로 환을 형성할 수 있다. 각 R_4 는 독립적으로 $C_1 - C_{10}$ 유기 그룹, 예컨대 $C_1 - C_{10}$ 또는 $C_1 - C_6$ 알킬 또는 아세틸옥시 그룹을 나타내거나, 함께, 임의로 환, 예컨대 $C_3 - C_6$ 또는 $C_4 - C_6$ 사이클로알킬 환을 형성한다. 본 원 및 청구범위의 목적상 본 원에 정의된 각종 R 그룹은 임의로 치환될 수 있으며, 이는 하나 이상의 수소 원자가 다른 원자, 예컨대 할로젠, 예를 들면, 불소로 대체될 수 있음을 의미한다. 폴리머내 제1 단위의 함량은 폴리머를 이루는 상이한 단위의 수 및 타입에 따라 달라지며, 전형적으로는 30 내지 60 mol%이다.

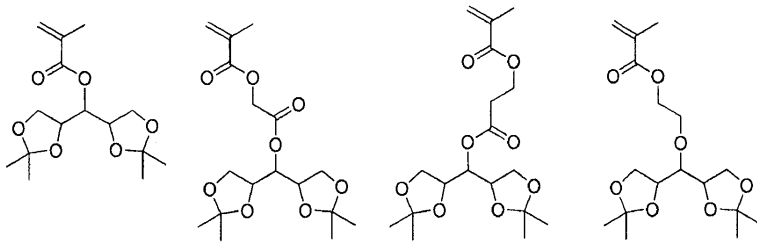
전형적으로, 모노머는 다음 화학식을 가진다:



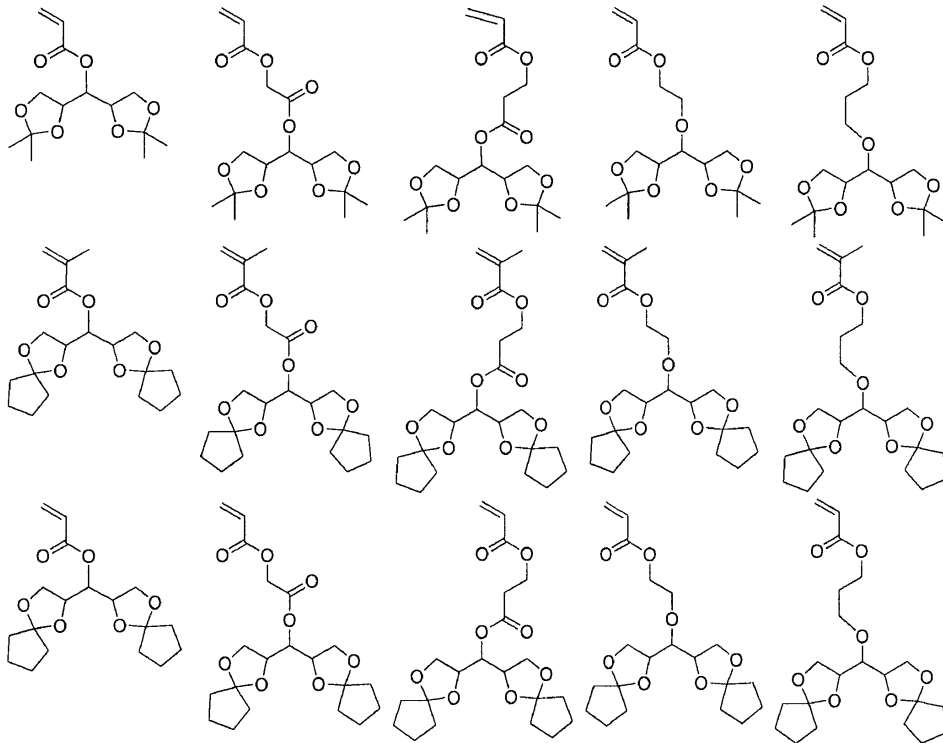
상기 식에서,

R_1 및 R_4 는 화학식 (I)에 대해 기술된 바와 같다.

[0045] 화학식 (I)의 적절한 모노머는, 예를 들어, 다음을 들 수 있으나, 이들로 제한되지는 않는다:



[0046]



[0047]

[0048] 이중에서, 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트 (IPRMA)가 바람직하다. 화학식 (I)의 모노머는 공지 방법을 이용하여, 예를 들면, 두 하이드록실 그룹들이 한쌍의 아세탈 그룹에서 함께 결합하여 있는 상응하는 폴리알콜을 예를 들어 실시예에 기술된 바와 같이, 아크릴로일 클로라이드, 메타크릴로일 클로라이드, 에타크릴로일 클로라이드 또는 프로파크릴로일 클로라이드로 에스테르화하여 합성할 수 있다. 또 다른 적합한 합성 기술이 미국 특허 제7,416,867B2호에 기술되어 있으며, 이는 두 하이드록실 그룹이 한 아세탈 그룹에서 함께 결합하여 있는 상응하는 폴리알콜을 (알킬)아크릴산으로 에스테르화하거나, 또는 효소 존재하에 (알킬)아크릴 에스테르로 트랜스에스테르화하는 것을 포함한다. 상응하는 알콜과의 보호 반응에서 아세탈 그룹을 형성하는 기술은, 예를 들어, 레이븐(Levene) 및 팁슨(Tipson)에 의해 문헌[J. Biological Chem, 1936 p731, Orgmikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 17th edition, Berlin 1988, p. 398] 또는 [Protective Groups in Organic Synthesis, Wuts and Greene, Wiley-Interscience; 4th Edition, October 30, 2006]에 기술된 바와 같이 수행될 수 있다.

[0049] 화학식 (I)의 모노머를 제조하기 위한 본 발명에 따른 특히 바람직한 방법은 이하 실시예 부분에 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트 모노머를 예로 들어 기술되었다. 이 기술은 중간체 이성체의 특수 분리 단계를 이용하는 세 단계 반응을 포함한다. 1,2:4,5-디이소프로필리덴리비톨을 효과적으로 분리하여 순수한 (이성체 유리) 1,2:4,5-디이소프로필리덴리비톨-계 중합성 모노머를 제조함으로써 순수한 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트 모노머를 제공할 수 있다.

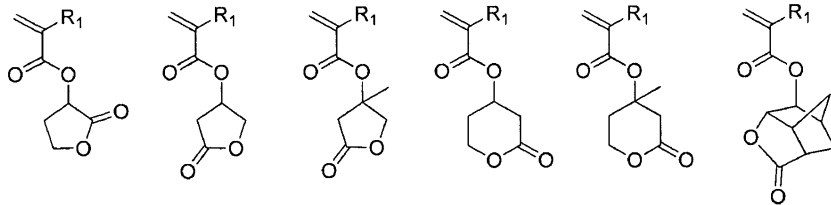
[0050] 폴리머

[0051] 본 발명의 폴리머는 상술된 바와 같은 화학식 (I)의 모노머로부터 형성된 제1 단위를 포함한다. 폴리머는 화학식 (I)의 모노머로부터 형성된 단위를 포함하는 호모폴리머 또는 코폴리머 형태를 취할 수 있다. 임의로, 폴리머는 추가 단위, 예를 들면 제1 단위와 상이한 추가 단위를 1개, 2개, 3개, 4개 또는 그 이상 포함할 수

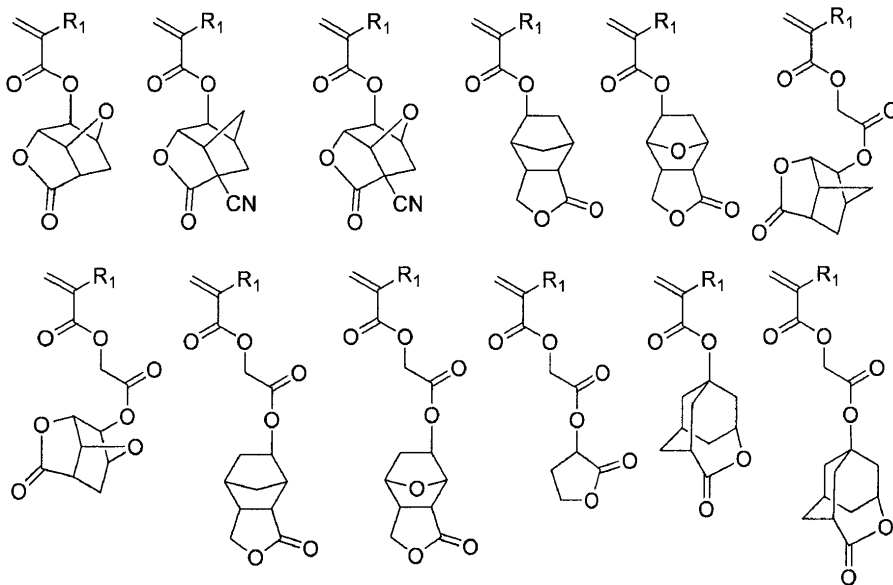
있다. 폴리머는, 예를 들어 제1 단위 및/또는 다른 모노머와 상이한 화학식 (I)의 모노머로부터 형성된 추가 단위를 하나 이상 포함할 수 있다. 전형적으로, 추가 단위는 제1 단위의 모노머에 대해 사용된 것과 동일한 (메트)아크릴레이트 중합성 그룹을 포함할 것이나, 상이한 중합성 그룹을 포함할 수도 있다. 제1 단위의 함량은 폴리머를 구성하는 상이한 단위 수 및 타입에 따라 달라질 것이나, 전형적으로는 폴리머중에 20 내지 60 mol%의 양으로 존재한다.

[0052]

폴리머는 바람직하게는 락톤 부분을 포함하는 모노머로부터 형성된 제2 단위를 추가로 포함한다. 제2 단위는 전형적으로 폴리머중에 20 내지 60 mol%의 양으로 존재한다. 이같은 적합한 락톤 부분은 업계에 공지되었으며, 예를 들어, 하기 화학식의 것을 포함한다:



[0053]



[0054]

[0055]

상기 식에서,

[0056]

R₁은 상기 정의된 바와 같이 수소 및 C1 내지 C3 알킬로부터 선택되며, 바람직하게는 수소 또는 메틸이다.

[0057]

제2 단위에 대한 적합한 모노머는 상업적으로 구입가능하고/하거나, 공지 방법으로 합성될 수 있다.

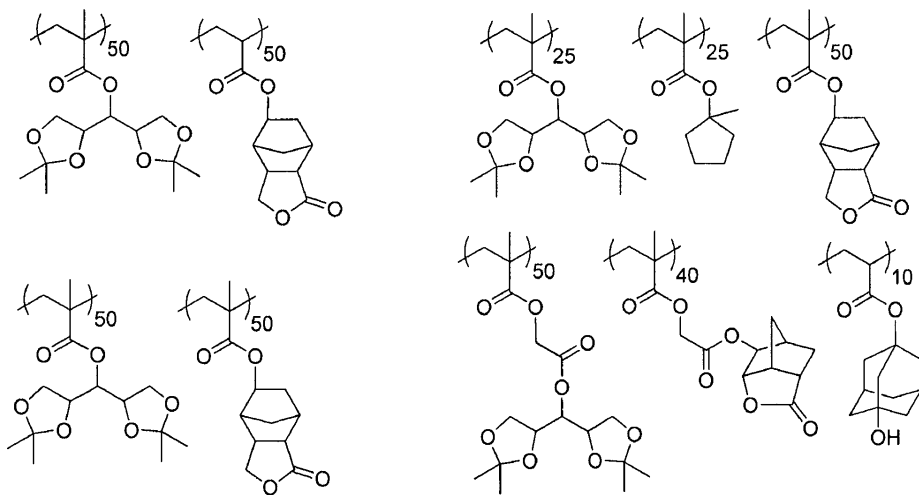
[0058]

폴리머에 적합한 다른 추가의 모노머 단위로는, 예를 들어, 하나 이상의 하기 단위들을 들 수 있다: 제1 단위와 상이한 화학식 (I)의 부분을 포함하는 모노머로부터 형성된 모노머 단위; 에테르, 락톤 또는 에스테르를 포함하는 모노머 단위, 예컨대 2-메틸아크릴산 테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-옥소테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 5-옥소-테트라하이드로푸란-3-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 3-옥소-4,10-디옥사트리사이클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데크-8-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 3-옥소-4-옥사트리사이클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데크-8-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 5-옥소-4-옥사트리사이클로 [4.2.1.0^{3,7}] 논-2-일옥시 카보닐메틸 에스테르, 아크릴산 3-옥소-4-옥사트리사이클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데크-8-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 5-옥소-4-옥사트리사이클로 [4.2.1.0^{3,7}] 논-2-일 에스테르, 및 2-메틸아크릴산 테트라하이드로푸란-3-일 에스테르; 극성 그룹, 예컨대 알콜 및 불소화 알콜을 가지는 모노머 단위, 예컨대 2-메틸아크릴산 3-하이드록시-아다만탄-1-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-하이드록시에틸 에스테르, 6-비닐나프탈렌-2-올, 2-메틸아크릴산 3,5-디하이드록시-아다만탄-1-일 에스테르, 2-메틸아크릴산 6-(3,3,3-트리플루오로-2-하이드록시-2-트리플루오로메틸프로필)-비사이클로[2.2.1]헵트-2-일 및 2-비사이클로 [2.2.1] 헵트-5-엔-2-일메틸-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-프로판-2-올; 산 불안정성 부분, 예를 들어 폴리머의 에스테르에 있는 카복실 산소에 공유결합된 삼차 비환식 알킬 탄소, 예컨대 t-부틸, 또는 삼차 지환식 탄소, 예컨대 메틸아다만틸 또는 에틸펜실을 함유하는 에스테르 그룹을 가지는 모노머 단위, 예컨대 2-메틸아크릴산 2-(1-에톡시에톡시)-에틸 에스테르, 2-메

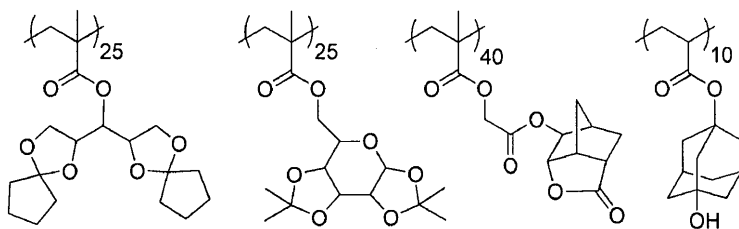
틸아크릴산 2-에톡시메톡시에틸 에스테르, 2-메틸아크릴산 2-메톡시메톡시에틸 에스테르, 2-(1-에톡시에톡시)-6-비닐나프탈렌, 2-에톡시메톡시-6-비닐나프탈렌, 및 2-메톡시메톡시-6-비닐나프탈렌. 이러한 추가 단위에 대한 적합한 모노머는 상업적으로 구입가능하고/하거나, 공지 방법으로 합성될 수 있다. 폴리머가 포지티브톤 현상법의 포토레지스트에 사용되는 경우, 폴리머는 전형적으로 상술된 바와 같은 산-불안정성 알킬 또는 알킬옥시 (메트)아크릴레이트인 모노머로부터 형성된 단위를 포함한다. 추가 단위는 전형적으로 폴리머중에 40 내지 70 mol%의 양으로 존재한다.

[0059] 서브-200 nm 파장, 예컨대 193 nm에서의 이미지화를 위해, 폴리머는 전형적으로 페닐, 벤질 또는 조사선을 상당량 흡수하는 다른 방향족 그룹을 실질적으로 함유하지 않는다(예를 들면 15 몰% 미만). 폴리머는 헤테로원자, 특히 산소 및/또는 황을 가지는 반복 단위, 예를 들어, 폴리머 백본에 융합된 복소지환식 단위; 예컨대 노보넨의 중합으로 제공되는 융합된 탄소 지환식 단위; 및 하나 이상의 헤테로원자-함유(예를 들면, 산소 또는 황) 그룹, 예를 들어, 하이드록시 나프틸 그룹으로 치환된 탄소환식 아릴 단위로부터 선택된 하나 이상을 함유할 수 있다.

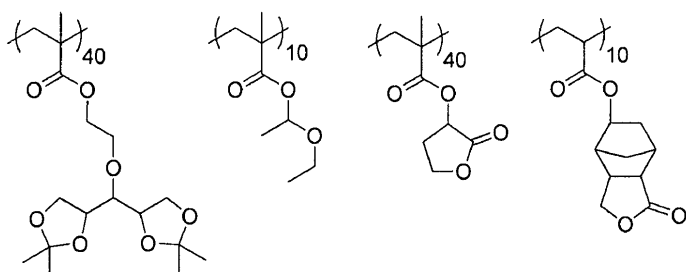
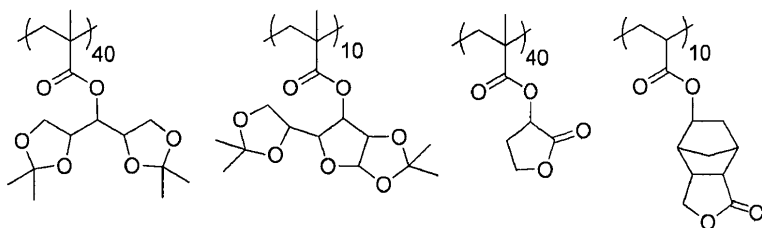
[0060] 본 발명에 따른 바람직한 폴리머는, 예를 들어, 하기의 것을 포함한다:



[0061]



[0062]



[0063]

[0064] 본 발명의 폴리머의 중량평균분자량 M_w 은 전형적으로 100,000 미만, 예를 들어, 5,000 내지 50,000, 더욱 전형적으로 7,000 내지 30,000 또는 10,000 내지 25,000이다.

[0065] 본 발명에 따른 적합한 폴리머는 상업적으로 입수가능한 출발물질을 사용하여 공지 방법에 따라 당업자들이 용이하게 제조할 수 있다. 폴리머는, 예를 들어, 먼저 중합성 그룹-함유 모노머를 적합한 유기 용매, 예를 들어, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸 아세테이트, 디메틸 포름아미드, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA), 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 등에 용해시킨 후 탈기시켜 합성할 수 있다. 래디컬 개시제를 모노머 용해에 사용된 것과 동일하거나 상이한 적합한 용매에 용해시킨 후, 모노머 용액에 첨가할 수 있다. 적합한 래디컬 개시제는, 예를 들어, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(VazoTM 601, DuPont), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸)발레로니트릴 (VazoTM 52, DuPont) 및 2,2-아조비스(2-메틸부탄니트릴) (VazoTM 67, DuPont)을 포함한다. 반응 용기에 모노머 용액에 사용된 것과 동일하거나 상이한 용매를 채우고, 40 내지 140 °C, 전형적으로 70 내지 80 °C의 온도로 가열한다. 이어, 개시제 용액을 반응 용기에 첨가하고, 모노머 용액을 용기에 적가할 수 있다. 반응 혼합물을 냉각시킨 다음, 급속 교반 비-용매에 천천히 첨가하여 침전시킬 수 있다. 적합한 비-용매는, 예를 들어, 물, 알콜, 알칸, 에테르 및 이들의 조합물을 포함한다. 폴리머를 모으고, 임의로 소량의 비-용매로 세척한 후, 건조시킨다. 추가 정제를 위해, 폴리머를 적합한 용매에 재용해시킨 다음, 침전시키고, 건조시킬 수 있다.

[0066] 포토레지스트 조성물

[0067] 본 발명의 바람직한 포토레지스트 조성물은 네거티브 톤 현상 공정에서 초미세 패턴을 형성하기 위해 사용되는 경우 분할, 상부 손실, 패턴 붕괴, 초점 허용도, 노광 허용도, 광속도 및 결함의 하나 이상이 종래 포지티브 톤 포토리소그래피 기술에 비해 개선될 수 있다. 바람직한 포토레지스트는 라인 및 접촉홀에 대해 기하학적으로 균일한 레지스트 패턴을 추가로 제공할 수 있다. 본원에 기술된 조성물은 건식 리소그래피 또는 침지 리소그래피 공정에 사용될 수 있다. 포토레지스트 조성물은 또한 포지티브 톤 현상 처리에도 응용될 수 있다.

[0068] A. 매트릭스 폴리머

[0069] 포토레지스트 조성물은 상술된 바와 같은 매트릭스 폴리머를 포함한다. 매트릭스 폴리머는 포토레지스트 조성물층의 일부로서, 소프트베이킹, 활성화 조사선 노광 및 노광후 베이킹에 이어서 포토애시드 발생제로부터 발생된 산과의 반응 결과 유기 현상제에서 용해도 변화를 겪게 된다.

[0070] 매트릭스 폴리머는 소정 두께의 균일한 코팅을 제공하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물에 존재한다. 전형적으로, 매트릭스 폴리머는 조성물 내에 레지스트 조성물의 총 고체 기준으로 70 내지 95 wt%의 양으로 존재한다.

[0071] B. 포토애시드 발생제

[0072] 감광성 조성물은 활성화 조사선에 노광시 조성물의 코팅층에 잠상(latent image)을 생성하기에 충분한 양으로 사용되는 포토애시드 발생제(PAG)를 추가로 포함한다. 예를 들면, 포토애시드 발생제는 포토레지스트 조성물의 총 고체 함량의 약 1 내지 20 wt%의 양으로 적절히 존재할 것이다. 전형적으로, 화학중폭형 레지스트에는 비화학중폭형 레지스트에 비해서 PAG 양이 더 적은 것이 적합할 것이다.

[0073] 적합한 PAG는 화학중폭형 포토레지스트 업계에 공지되었으며, 예를 들어 오픈염, 예를 들면, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 니트로벤질 유도체, 예를 들어, 2-니트로벤질-p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질-p-톨루엔설포네이트, 및 2,4-디니트로벤질-p-톨루엔설포네이트; 설포산 에스테르, 예를 들어, 1,2,3-트리스(메탄설포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔설포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들어, 비스(벤젠설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들어, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)- α -디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄설포닐)- α -디메틸글리옥심; N-하이드록시이미드 화합물의 설포산 에스테르 유도체, 예를 들어, N-하이드록시숙신이미드 메탄설포산 에스테르, N-하이드록시숙신이미드 트리

플루오로메탄설폰산 에스테르; 및 할로젠-함유 트리아진 화합물, 예를 들어, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진을 포함한다. 하나 이상의 상기 PAG가 사용될 수 있다.

[0074] C. 용매

[0075] 본 발명의 포토레지스트 조성물에 적합한 용매로는, 예를 들어 2-메톡시에틸 에테르(디글림), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르와 같은 글리콜 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 메틸 락테이트 및 에틸 락테이트와 같은 락테이트; 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 에틸 에톡시 프로피오네이트 및 메틸 2-하이드록시 이소부티레이트와 같은 프로피오네이트; 메틸 셀로솔브 아세테이트와 같은 셀로솔브(Cellosolve) 에스테르; 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소; 및 메틸에틸 케톤, 사이클로헥산 및 2-헵타논과 같은 케톤이 포함된다. 상술된 2, 3 또는 그 이상의 용매의 용매 블렌드도 적합하다. 용매는 전형적으로, 포토레지스트 조성물의 총 중량의 90 내지 99 wt%, 더욱 전형적으로 95 내지 98 wt%의 양으로 조성물중에 존재한다.

[0076] D. 기타 성분

[0077] 포토레지스트 조성물은 또한 기타 임의 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 조성물은 화학선 염료, 조영제, 줄무늬 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 증강제(speed enhancer), 감광제 등중의 하나 이상을 포함한다. 이러한 임의의 첨가제는 사용될 경우, 전형적으로 낮은 농도, 예컨대 포토레지스트 조성물의 총 고체를 기준으로 0.1 내지 10 wt%의 양으로 포토레지스트 조성물 내에 존재할 것이다.

[0078] 본 발명의 레지스트 조성물에 바람직한 임의의 첨가제는 첨가 염기로서, 예를 들면, 현상 레지스트 릴리프 이미지의 해상도를 높일 수 있는 카프로락탐이다. 그밖의 적합한 염기성 첨가제로는 알킬 아민, 예컨대 트리프로필아민 및 도데실아민, 아릴 아민, 예컨대 디페닐아민, 트리페닐아민, 아미노페놀, 2-(4-아미노페닐)-2-(4-하이드록시페닐)프로판 등을 들 수 있다. 첨가 염기는 비교적 소량, 예를 들어, 포토레지스트 조성물의 총 고체를 기준으로 0.01 내지 5 wt%, 바람직하게는 0.1 내지 2 wt%의 양으로 적절히 사용된다.

[0079] 레지스트 층상에 톱코트(top-coat) 층이 필요없어 표면활성 폴리머가 임의로 침지 리소그래피 공정을 단순화하기 위해 포토레지스트 제제내 첨가제로 사용될 수 있다. 톱코트 층은 전형적으로 레지스트 성분, 예컨대 포토에시드 발생제가 이미지화 렌즈 표면을 오염시키지 못하도록 사용된다. 포토레지스트 제제에 첨가되는 표면활성 폴리머 첨가제는 비교적 낮은 표면 자유 에너지로 해서 코팅 공정동안 표면으로 이동한다. 표면활성 폴리머 첨가제는 표면활성 폴리머가 표면으로 이동하도록 폴리머보다 표면 자유 에너지가 낮아야 한다. 표면활성 폴리머 첨가제의 전형적인 표면 자유 에너지는 10 내지 40 mJ/m²이다. 적합한 표면활성 폴리머는 당업계에 알려져 있으며, 예를 들어, [Tsibouklis and Nevell (Advanced Materials, 2003, 15, pp.647-650)]에 개시된 것을 들 수 있다. 적합한 폴리머 첨가제의 예로는 폴리(n-부틸 아크릴레이트), 폴리(n-부틸 메타크릴레이트), 폴리(i-부틸 아크릴레이트), 폴리(i-부틸 메타크릴레이트), 폴리(디에틸 실록산), 폴리(비닐 부티레이트), 폴리테트라하이드로푸란, 폴리(프로필렌 글리콜), 폴리(테트라메틸렌 옥사이드) 및 불소화 폴리머를 들 수 있다. 하나 이상의 첨가제 폴리머는 전형적으로 포토레지스트 조성물중에 비교적 소량이지만 여전히 효과적인 결과를 제공하는 양으로 존재할 수 있다. 첨가제 폴리머의 함량은, 예를 들어, 리소그래피가 건식 또는 침지형 공정인지에 따라 달라진다. 예를 들어, 침지 리소그래피에 대한 첨가제 폴리머의 하한은 일반적으로 레지스트 성분의 누출 예방 필요성에 따라 달라진다. 고도의 첨가제 폴리머 함량은 전형적으로 패턴 붕괴로 이어진다. 하나 이상의 폴리머 첨가제는 전형적으로 본 발명의 조성물중에 포토레지스트 조성물의 총 고체를 기준으로 0.1 내지 10 wt%, 더욱 전형적으로는 1 내지 5 wt%의 양으로 존재한다. 첨가제 폴리머의 중량평균분자량은 전형적으로 400,000 미만, 예를 들어 5,000 내지 50,000이다.

[0080] 포토레지스트 조성물의 제조

[0081] 본 발명에 따라 사용되는 포토레지스트는 공지된 방법에 따라 일반적으로 제조된다. 예를 들어, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 포토레지스트 성분을 용매 성분에 용해시킴으로써 제조될 수 있다. 바람직한 포토레지스트의 총 고체 함량은 조성물내 특정 폴리머, 최종층 두께 및 노파 파장과 같은 인자에 따라 달라질 것이다.

전형적으로, 포토레지스트의 고체 함량은 포토레지스트 조성물의 총중량을 기준으로 약 1 내지 10 wt%, 더욱 전형적으로는 약 2 내지 5 wt%로 변한다.

[0082] 본 발명의 포토레지스트 조성물은 특히 후술하는 바와 같은 네거티브-톤 현상 공정에 응용될 수 있으나, 포토레지스트층의 노광 부분이 현상제 용액에서 제거되는 포지티브-톤 현상에도 이용될 수 있다.

[0083] 네거티브 톤 현상법

[0084] 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트를 사용한 포토레지스트 릴리프 이미지의 형성방법 및 전자 디바이스의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 또한 본 발명의 포토레지스트로 코팅된 기판을 포함하는 신규 제품을 제공한다. 이하 본 발명이 네거티브 톤 현상으로 포토리소그래피 패턴을 형성하기 위한 예시 공정 흐름도를 나타내는 도 1A-E를 참조하여 설명된다.

[0085] 도 1A는 다양한 층 및 피처를 포함할 수 있는 기판(100)의 횡단면을 도시한 것이다. 기판은 예컨대 실리콘 또는 화합물 반도체(예를 들어, III-V 또는 II-VI)와 같은 반도체, 유리, 석영, 세라믹, 구리 등과 같은 물질일 수 있다. 전형적으로, 기판은 단결정 실리콘 또는 화합물 반도체 웨이퍼와 같은 반도체 웨이퍼이며, 그의 표면에 형성된 하나 이상의 층 및 패턴화된 피처를 가질 수 있다. 패턴화된 하나 이상의 층(102)이 기판(100) 위에 제공될 수 있다. 임의로는, 예를 들어 기판 물질 내에 트렌치(trenches)를 형성하고자 할 경우, 하부 베이스 기판 물질 자체도 패턴화될 수 있다. 베이스 기판 물질 자체를 패턴화할 경우, 패턴은 기판의 층 내에 형성될 것으로 판단된다.

[0086] 상기 층은, 하나 이상의 전도층, 예컨대 알루미늄층, 구리층, 몰리브덴층, 탄탈륨층, 티타늄층, 텅스텐층, 이들 금속의 합금층, 니트라이드층 또는 실리사이드층(silicides), 도핑된 무정형 실리콘층 또는 도핑된 폴리실리콘층, 하나 이상의 유전체층, 예컨대 실리콘 옥사이드층, 실리콘 니트라이드층, 실리콘 옥시니트라이드층, 또는 금속 옥사이드층, 단결정 실리콘과 같은 반도체층 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 패턴화된 층은 플라즈마-증착 CVD, 저압력 CVD 또는 에피택셜 성장과 같은 화학 증착법(CVD); 스퍼터링 또는 증발과 같은 물리적 증착법(PVD); 또는 전기도금법 등과 같은 다양한 기술로 형성될 수 있다. 패턴화된 하나 이상의 층(102)의 특정 두께는 형성될 물질 및 디바이스에 따라 변경될 것이다.

[0087] 에칭될 특정 층, 필름 두께 및 사용될 포토리소그래피 물질 및 방법에 따라, 층(102) 위에 하드 마스크층(104) 및/또는 바닥 반사방지 코팅(BARC; 106)을 배치하고 그 위에 포토레지스트층(108)이 코팅되는 것이 필요할 수 있다. 하드마스크층(104)은, 예를 들면, 매우 얇은 레지스트층과 함께 에칭될 층이 상당한 에칭 깊이를 필요로 하고/하거나 특정 부식제가 레지스트 선택성이 낮은 경우, 그 사용이 필요할 수 있다. 하드마스크층이 사용되는 경우, 형성되는 레지스트 패턴은 하드마스크층으로 이송될 수 있으며, 이는 차례로 하부층(102)을 에칭하는 마스크로 사용될 수 있다. 적합한 하드마스크 물질 및 형성 방법은 본 기술분야에 알려져 있다. 대표적인 물질은, 예를 들면, 텅스텐, 티타늄, 티타늄 니트라이드, 티타늄 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 알루미늄 옥시니트라이드, hafnium 옥사이드, 무정형 카본, 실리콘 옥시니트라이드 및 실리콘 니트라이드를 포함한다. 하드마스크층(104)은 단일 또는 복수의 상이한 물질층을 포함할 수 있다. 하드마스크층은 예를 들면, 화학적 또는 물리적 증착기술에 의해 형성될 수 있다.

[0088] 기판 및/또는 하부층이 포토레지스트 노광 동안 입사광선의 상당량을 반사하여 형성되는 패턴의 품질에 유해한 영향을 줄 수 있는 경우, 바닥 반사방지 코팅(106)이 필요할 수 있다. 이러한 코팅은 초점 심도, 노출 허용도, 라인폭의 균일성 및 CD 조절을 개선할 수 있다. 반사방지 코팅은 일반적으로 레지스트가 심자외선(300 nm 이하), 예를 들면 KrF 엑시머 레이저광(248 nm), ArF 엑시머 레이저광(193 nm)에 노광될 경우 사용된다. 반사방지 코팅(106)은 단일 또는 복수의 상이한 층을 포함할 수 있다. 적합한 반사방지 물질과 제조방법은 당 분야에 알려져 있다. 반사방지 물질은, 예를 들면 Rohm and Haas Electronic Materials LLC (Marlborough, MA USA)가 ARTM 상표로 판매하는 제품을 구입할 수 있으며, 예를 들면 ARTM 40A 및 ARTM 124 반사방지 물질 등이 있다.

[0089] 본 원에 기술된 포토레지스트 조성물을 반사방지층(106)(존재한다면) 위의 기판에 적용하여 포토레지스트층(108)을 형성한다. 포토레지스트 조성물을 스핀 코팅, 딥핑, 롤러 코팅 또는 다른 일반적인 코팅방법에 의해 기판에 적용할 수 있다. 이들 중에서 스핀 코팅이 전형적이다. 스핀 코팅에 있어서, 코팅 용액 중의 고체 함량을 조절하여 사용되는 특정한 코팅 장치, 용액의 점도, 코팅 장비의 속도 및 스핀닝에 허용되는 시간에 따라 원하는 필름 두께를 제공할 수 있다. 포토레지스트층(108)의 전형적인 두께는 약 500 내지 3000 Å이다.

- [0090] 다음으로, 포토레지스트층을 소프트베이킹하여 층 내의 용매 함량을 최소화하고, 지축건조(tack-free) 코팅을 형성하여 기판에 대한 층의 점착을 개선한다. 소프트베이킹은 핫플레이트 상에서 또는 오븐에서 수행할 수 있으며, 핫플레이트가 전형적이다. 소프트베이킹 시간과 온도는, 예를 들면 포토레지스트의 미립자 물질 및 두께에 따라 달라질 수 있다. 전형적인 소프트베이킹은 약 90 내지 150 °C의 온도에서 약 30 내지 90 초동안 수행한다.
- [0091] 포토레지스트층(108)은 제1 포토마스크(112)를 통해 활성 조사선 (110)에 노광되어 노광된 영역과 노광되지 않은 영역 사이에서 용해도 차를 생성한다. 여기에서 조성물을 활성화하는 조사선에 포토레지스트 조성물을 노광한다는 것은 조사선이 포토레지스트 조성물에서 잠상을 형성할 수 있음을 나타낸다. 포토마스크는 예시된 바와 같은 포토티브 활성 물질의 후속 현상 단계에서 각각 남는 것과 제거되는 레지스트층의 영역에 해당하는 광학적으로 투명한 영역과 광학적으로 불투명한 영역(113, 114)을 가진다. 노광 파장은 전형적으로 서브-400 nm, 서브-300 nm 또는 서브-200 nm이며, 248 nm 및 193 nm가 전형적이다. 이 방법은 침지 또는 건식(비침지) 리소그래피 방법에 사용될 수 있다. 노광 에너지는 노광 장비 및 광감성 조성물의 성분에 따라 약 10 내지 80 mJ/cm²이다.
- [0092] 도 1B에 나타난 바와 같이, 노광된 레지스트층은 노광되지 않은 영역과 노광된 영역(108a, 108b)으로 구성된다. 포토레지스트층(108)을 노광한 후, 노광후 베이킹(PEB)을 수행한다. PEB는, 예를 들면 핫플레이트 또는 오븐에서 수행할 수 있다. PEB의 조건은, 예를 들면 특정 포토레지스트 조성물 및 층 두께에 따라 달라질 수 있다. PEB는 전형적으로 약 80 내지 150 °C의 온도에서 30 내지 90 초동안 수행한다.
- [0093] 다음으로, 노광된 포토레지스트층을 현상하여 도 1C에 나타난 바와 같이 노광되지 않은 영역(108a)을 제거하고, 노광된 영역(108b)을 남겨 레지스트 패턴을 형성한다. 현상제는 전형적으로 유기 현상제, 예를 들면 케톤, 에스테르, 에테르, 탄화수소 및 이들의 혼합물에서 선택되는 용매이다. 적합한 케톤 용매는, 예를 들면 아세톤, 2-헥사논, 5-메틸-2-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 디이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 메틸사이클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤 등이다. 적합한 에스테르 용매는, 예를 들면 메틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 아밀 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 포르메이트, 에틸 포르메이트, 부틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 에틸 락테이트, 부틸 락테이트 및 프로필 락테이트 등이다. 적합한 에테르 용매는, 예를 들면 디옥산, 테트라하이드로푸란 및 글리콜 에테르 용매, 예를 들면 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 메톡시메틸 부탄올 등이다. 적합한 아미드 용매는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디메틸포름아미드 등이다. 적합한 탄화수소 용매는, 예를 들면 방향족 탄화수소 용매, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등이다. 또한 이 용매들의 혼합물, 또는 1 이상의 열거된 용매와 상기한 용매 이외의 용매 또는 물과의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 중에서 2-헵타논과 5-메틸-2-헥사논이 특히 바람직하다. 다른 적합한 용매로는 포토레지스트 조성물에 사용되는 용매를 사용할 수 있다.
- [0094] 용매는 실질적으로 순수물로서, 예를 들면 현상제의 총 중량에 대하여 95 wt% 초과, 98 wt% 초과 또는 99 wt%를 초과하는 양으로 존재할 수 있다. 용매의 혼합물을 현상제에서 사용하는 경우에 용매의 끓는점은 바람직하게 유사하다. 현상제의 용매는 전형적으로 현상제의 총 중량에 대하여 50 wt% 내지 100 wt%, 더욱 전형적으로 80 wt% 내지 100 wt%의 양으로 존재한다.
- [0095] 현상제 물질은 임의의 첨가제, 예를 들면 포토레지스트와 관련하여 상기한 바와 같은 계면활성제 등을 포함할 수 있다. 이러한 임의의 첨가제는 전형적으로 미량 농도로 존재할 수 있으며, 예를 들면 현상제의 총 중량에 대하여 약 0.01 내지 5 wt%의 양으로 존재한다.
- [0096] 현상제는 공지된 방법, 예를 들면 스핀 코팅 또는 퍼들(puddle) 코팅 등에 의해 기판에 적용할 수 있다. 현상 시간은 포토레지스트의 노광되지 않은 영역을 제거하는데 효과적인 시간 동안이며, 5 내지 30초가 전형적이다. 현상은 전형적으로 실온에서 수행한다. 현상 과정은 현상 후에 세정 린스의 사용없이 수행할 수 있다. 이와 관련하여, 현상 과정은 잔사가 없는 웨이퍼 표면을 생성하여 추가의 린스 단계를 필요로 하지 않는 것이 확실하다.
- [0097] BARC층(106)은, 존재할 경우, 에칭 마스크로서 레지스트 패턴(108b)을 사용하여 선택적으로 에칭하여 하부 하

드마스크층(104)을 노출한다. 이어서, 하드마스크층을 다시 에칭 마스크로서 레지스트 패턴(108b)을 사용하여 선택적으로 에칭하여, 도 1D에 나타난 바와 같이 패턴화된 BARC와 하드마스크층(106', 104')을 생성한다. BARC층과 하드마스크층을 에칭하는 적합한 에칭 기술과 화학적 방법은 당업계에 알려져 있으며, 예를 들면 이러한 층들의 특정 물질에 따라 달라질 것이다. 반응성 이온 에칭과 같은 건식 에칭 방법이 전형적이다. 다음으로, 레지스트 패턴(108b)과 패턴화된 BARC층(106')을 공지된 방법, 예를 들면 산소 플라즈마 애싱을 사용하여 기관에서 제거한다.

[0098] 에칭 마스크로서 하드마스크 패턴(104')을 사용하여, 1 이상의 층(102)을 선택적으로 에칭한다. 하위층(102)을 에칭하기에 적합한 에칭 기술과 화학적 방법은 당업계에 알려져 있으며, 반응성 이온 에칭과 같은 건식 에칭 방법이 전형적이다. 패턴화된 하드마스크층(104')은 종래의 방법, 예를 들면 반응성 이온 에칭과 같은 건식 에칭 방법을 사용하여 기관 표면에서 제거할 수 있다. 생성된 구조는 도 1E에 나타난 바와 같이 에칭된 피처(feature)(102')의 패턴이다. 예시적인 대안 방법에 있어서, 층(102)을 레지스트 패턴(108b)을 사용하여 하드마스크층(104) 없이 직접 패턴화하는 것이 바람직하다. 직접 패턴화를 적용할 것인지는 관련 물질, 레지스트 선택성, 레지스트 패턴 두께 및 패턴 치수 등의 인자에 따라 결정된다.

[0099] 본 발명의 네거티브 톤 현상방법은 상기한 예시적인 방법에 제한되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 접촉홀을 제조하기 위한 네거티브 톤 현상 이중 노광법에서도 사용될 수 있다. 이러한 예시적인 방법은 도 1을 참조로 하여 기술된 방법의 변형이지만, 제1 노광과는 상이한 패턴으로 포토레지스트층의 추가 노광을 사용한다. 이 공정에서는, 포토레지스트층을 제1 노광 단계에서 화학 조사선에 포토마스크를 통해 노광시킨다. 포토마스크는 마스크의 불투명 영역을 형성하는 일련의 평행선을 포함한다. 제1 노광 후에, 포토레지스트층의 제2 노광을 제1 포토마스크의 선들과 수직한 방향의 일련의 선들을 포함하는 제2 포토마스크를 통해 수행된다. 얻어진 포토레지스트층은 비노광 영역, 1회 노광된 영역 및 2회 노광된 영역을 포함한다.

[0100] 2차 노광 후에, 포토레지스트층을 노광후 베이킹하고 상기한 바와 같은 현상제를 사용하여 현상한다. 두 마스크 선의 교차점에 해당하는 비노광 영역을 제거하고 레지스트의 1회 및 2회 노광 영역을 남긴다. 생성된 구조를 상기한 바와 같이 패턴화할 수 있으며, 도 1을 참조한다. 이 방법은 특히 전자 디바이스 제조시 접촉홀 형성에 적합하다.

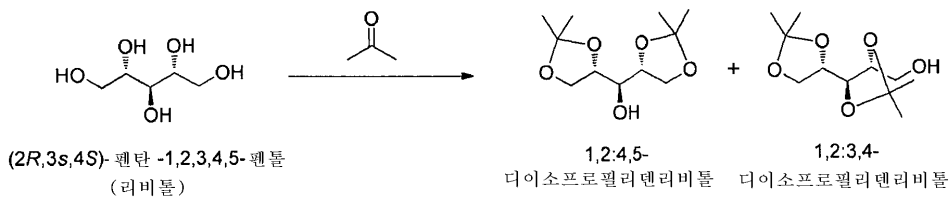
[0101] 실시예

[0102] 모노머 합성

[0103] 다음 합성 방법으로, 1,2:4,5-디이소프로필리덴리비톨을 효과적으로 분리하여 순수한 (이성체 유리) 1,2:4,5-디이소프로필리덴리비톨-계 중합성 모노머를 제조함으로써 순수한 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트 모노머를 제공할 수 있다.

[0104] 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트 (IPRMA) 합성

[0105] 단계 1. 디이소프로필리덴리비톨 이성체 합성.

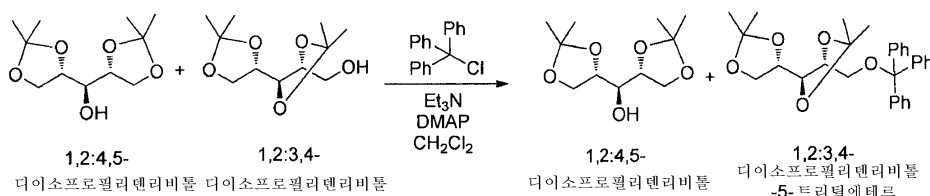


[0106]

[0107] 질소하에서, 염화아연 (100 g)을 아세톤 (900 mL)에 용해시키고, 혼합물을 밤새 질소하에 두었다. 리비톨 (40.00 g, 263 mmol)을 교반하면서 첨가하였다. 반응을 실온에서 17 시간동안 교반하였다. 약 50 g의 새로 건조시킨 분자체 (3Å)를 첨가하고, 혼합물을 5 시간동안 교반하였다. 반응물을 1 L 디에틸 에테르에서 140 mL 물중의 140 g의 탄산칼륨 용액에 부었다. 오버헤드 교반기를 이용하여 혼합물을 45 분간 격렬히 교반하였다. 아세톤/에테르 용액을 부호너 깔때기를 통해 여과하고, 남은 불용성 탄산아연 잔사를 1:1 디에틸 에테르/아세톤 혼합물 100 mL로 3회 세척하였다. 여액을 모아 농축하고, 농축물을 디에틸 에테르로 희석한 뒤, 염수

로 추출하였다. 염수 용액을 디에틸 에테르로 1회 추출하였다. 유기상을 모아 무수 탄산칼륨에서 건조시켰다. 염을 여과하고, 용매를 회전 증발기로 제거하였다. 실리카 플러그 (~300 cm³)를 통해 디에틸 에테르 분취액을 여러번 이용하여 액체를 여과하였다. 여액을 모아 회전 증발기에서 농축하고, 고진공하에 밤새 건조시켜 49.7 g의 무색 오일을 65% (139 mmol)의 1,2:4,5-디이소프로필리덴 리비톨 (또는 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메탄올) 및 29% (62.1 mmol)의 1,2:3,4-디이소프로필리덴 리비톨 및 6% (12.8 mmol)의 제3 이성체의 혼합물로서 수득하였다.

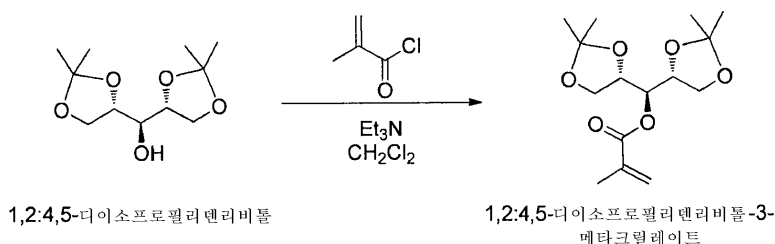
[0108] 단계 2. 디이소프로필리덴리비톨 이성체 분리



[0109]

[0110] 질소하에서, 47.0 g의 디이소프로필리덴리비톨 이성체 (202 mmol, ~59.5 mmol의 일차 알콜 함유)를 트리에틸아민 (16.9 mL, 121 mmol, 0.6 eq) 및 DMAP (396 mg, 3.238 mmol, 0.016 eq)와 함께 225 mL의 무수 디클로로메탄에 용해시켰다. 트리틸 클로라이드 (22.6 g, 80.9 mmol, 0.4 eq)를 최소량의 무수 디클로로메탄에 취하고, 교반 반응 용액에 적가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 중탄산나트륨 포화 용액에 붓고, 30 분동안 교반하였다. 혼합물을 디에틸 에테르로 3회 추출하였다. 유기상을 모아 염수로 1회 세척하고, 황산마그네슘에서 건조시킨 뒤, 회전 증발기에서 농축하고, 휘발성 잔사를 고진공하에 제거하였다. 잔사를 135-140 °C, 1.2-1.6 torr에서 쿠겔로(Kugelrohr) 증류시켜 29.3 g의 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메탄올을 무색 오일로 수득하였다.

[0111] 단계 3. 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메탄올의 에스테르화

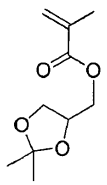


[0112]

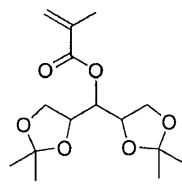
[0113] 질소하에서, 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메탄올 (29.3 g, 126 mmol, 1.00 eq)을 트리에틸아민 (35.2 mL, 252 mmol 2.0 eq)과 함께 디클로로메탄 (135 mL)에 용해시켰다. 디클로로메탄 (30 mL) 중의 메타크릴로일 클로라이드 (14.8 mL, 15.8 g, 151 mmol, 1.20 eq)를 적가하고, 혼합물을 밤새 교반하였다. 메탄올 (5 mL)을 첨가하고, 반응물을 30 분동안 교반한 후, 반응 용액을 염수 (1/3 포화)로 수회 세척하였다. 수성상을 디에틸 에테르로 1회 재추출하고, 추출물을 메틸렌 클로라이드 상과 모았다. 유기상을 황산마그네슘에서 건조시키고, 여과한 다음, 회전 증발기에서 농축하였다. 농축물을 소량의 디에틸 에테르에 용해시켜 백색 불순물의 침전을 얻고 더 이상 특정하지는 않았다. 스파틀라 양의 황산마그네슘을 첨가하고, 용액을 짧은 셀라이트 플러그를 통해 여과하였다. 디에틸 에테르 분취액을 여러번 사용하여 생성물을 완전히 용출시키고, 회전증발기에서 농축한 뒤, 고진공하에 건조시켜 36.0 g의 비스(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸 메타크릴레이트 (IPRMA)를 무색 오일로 수득하였는데, 이는 냉동고에서 서서히 백색 분말로 결정화되었다.

[0114] 매트릭스 폴리머의 합성

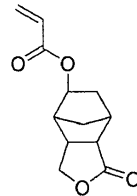
[0115] 다음 모노머들을 하기 실시예에서 코폴리머 합성에 사용하였다:



IPGMA



IPRMA

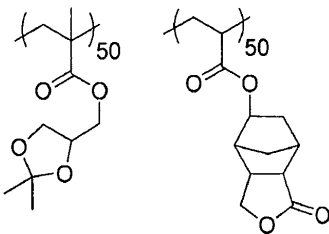


OTDA

[0116]

[0117] 폴리(IPGMA/OTDA) 합성

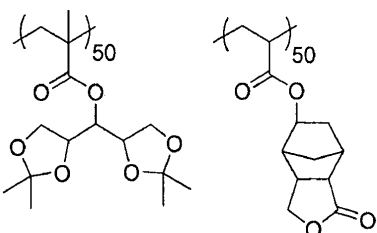
[0118] IPGMA (18.96 g) 및 OTDA (21.04 g)의 모노머를 60 g의 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA)에 용해시켰다. 이어, 모노머 용액에 질소를 20 분 버블링하여 탈기시켰다. 컨덴서 및 기계적 교반기를 갖춘 500 mL 삼구 플라스크에 PGMEA (32.455 g)를 채우고, 용매에 질소를 20 분 버블링하여 탈기시킨 다음에, 온도를 80 °C로 하였다. V601 (디메틸-2,2-아조디소부티레이트) (3.052 g)을 8 g의 PGMEA에 용해시키고, 개시제 용액에 질소를 20 분 버블링하여 탈기시켰다. 반응 플라스크에 개시제 용액을 첨가하고, 모노머 용액을 반응기에 3 시간에 걸쳐 질소 환경하에 격렬히 교반하면서 적가하여 공급하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 80 °C에서 1 시간 방치하였다. 총 4 시간의 중합 시간 (3 시간 공급 및 공급후 1 시간 교반) 후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE) (1671 g)에서 침전을 행하였다. 침전된 분말을 여과하고, 밤새 공기중에 건조시킨 후, 120 g의 THF에 재용해시키고, MTBE (1671 g)에서 재침전시켰다. 최종 폴리머를 여과로 수집하여, 밤새 공기중에 건조시키고, 진공하에 60 °C에서 48 시간동안 더 건조시켜 33.5 g (84% 수율, $M_w = 11,117$ 및 $M_w/M_n = 1.91$)의 하기 "폴리머 A"를 수득하였다:



[0119]

[0120] 폴리(IPRMA/OTDA) 합성

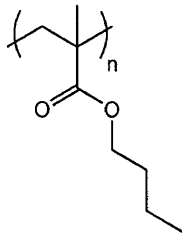
[0121] IPRMA (14.37 g) 및 OTDA (10.63 g)의 모노머를 37.5 g의 PGMEA에 용해시켰다. 이어, 모노머 용액에 질소를 20 분 버블링하여 탈기시켰다. 컨덴서 및 기계적 교반기를 갖춘 500 mL 삼구 플라스크에 PGMEA (18.404 g)를 채우고, 용매에 질소를 20 분 버블링하여 탈기시킨 다음에, 온도를 80 °C로 하였다. V601 (1.102 g)을 8 g의 PGMEA에 용해시키고, 개시제 용액에 질소를 20 분 버블링하여 탈기시켰다. 개시제 용액을 반응 플라스크에 첨가한 후, 모노머 용액을 반응기에 3 시간에 걸쳐 질소 환경하에 격렬히 교반하면서 적가하여 공급하였다. 모노머 공급 완료후, 중합 혼합물을 80 °C에서 1 시간 방치하였다. 총 4 시간의 중합 시간 (3 시간 공급 및 공급후 1 시간 교반) 후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. MTBE (1044 g)에서 침전을 행하였다. 침전된 분말을 여과하고, 밤새 공기중에 건조시킨 뒤, 75 g의 THF에 재용해시키고, MTBE (1044 g)에서 재침전시켰다. 최종 폴리머를 여과로 수집하여, 밤새 공기중에 건조시키고, 진공하에 60 °C에서 48 시간동안 더 건조시켜 17.64 g (70% 수율, $M_w = 10,525$ 및 $M_w/M_n = 1.63$)의 하기 "폴리머 B"를 수득하였다:



[0122]

[0123] 추가 폴리머 합성: 폴리(n-BMA)

[0124] 13.01 g의 n-부틸 메타크릴레이트 (nBMA)를 7 g의 THF에 용해시켰다. 혼합물에 질소를 20 분동안 버블링하여 탈기하였다. 컨테이너, 질소 주입구 및 기계적 교반기를 갖춘 500 mL 플라스크에 8 g의 THF를 충전하고, 용액의 온도를 67 °C로 하였다. 2.11 g의 V601 (모노머에 대해 10.0 mol%)을 2 g의 THF에 용해시켜 플라스크에 투입하였다. 모노머 용액을 반응기에 6.29 mL/h의 속도로 공급하였다. 모노머를 3 시간 30 분동안 공급하였다. 모노머 공급을 완료한 후, 중합 혼합물을 30 분 더 67 °C에서 교반하였다. 총 4 시간의 중합 시간(3 시간 30 분 공급 및 30 분 교반) 후, 7 g의 THF를 반응기에 첨가하고, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다. 0.4 L 냉 메탄올에서 침전을 수행하였다. 여과 후 폴리머를 진공 오븐에서 60 °C로 48 시간동안 건조시켜 8.4 g의 다음 "첨가제 A" ($M_w = 12,284$, $M_w/M_n = 1.79$)를 수득하였다:

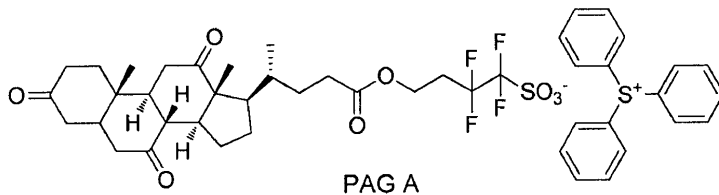


[0125]

[0126] 포토레지스트 조성물 제제

[0127] 실시예 1 (비교)

[0128] 2.624 g의 폴리머 A 및 0.064 g의 첨가제 A를 29.040 g의 PGMEA, 19.360 g의 사이클로헥사논, 및 48.400 g의 메틸-2-하이드록시이소부티레이트에 용해시켰다. 이 혼합물에 후술하는 0.480 g의 PAG A 및 0.032 g의 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 롤러에서 6 시간동안 롤링하고, 0.2 마이크론 기공 크기의 테프론 필터를 통해 여과하였다.



[0129]

[0130] 실시예 2

[0131] 2.624 g의 폴리머 B 및 0.064 g의 첨가제 A를 29.040 g의 PGMEA, 19.360 g의 사이클로헥사논, 및 48.400 g의 메틸-2-하이드록시이소부티레이트에 용해시켰다. 이 혼합물에 0.480 g의 PAG A 및 0.032 g의 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 롤러에서 6 시간동안 롤링하고, 0.2 마이크론 기공 크기의 테프론 필터를 통해 여과하였다.

[0132] 실시예 3 (비교)

[0133] 2.784 g의 폴리머 A 및 0.064 g의 첨가제 A를 29.040 g의 PGMEA, 19.360 g의 사이클로헥사논, 및 48.400 g의 메틸-2-하이드록시이소부티레이트에 용해시켰다. 이 혼합물에 0.320 g의 PAG A 및 0.032 g의 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 롤러에서 6 시간동안 롤링하고, 0.2 마이크론 기공 크기의 테프론 필터를 통해 여과하였다.

[0134] 실시예 4

[0135] 2.784 g의 폴리머 B 및 0.064 g의 첨가제 A를 29.040 g의 PGMEA, 19.360 g의 사이클로헥사논, 및 48.400 g의 메틸-2-하이드록시이소부티레이트에 용해시켰다. 이 혼합물에 0.320 g의 PAG A 및 0.032 g의 1-(tert-부톡시

카보닐)-4-하이드록시피페리딘을 첨가하였다. 생성된 혼합물을 롤러에서 6 시간동안 롤링하고, 0.2 마이크론 기공 크기의 테프론 필터를 통해 여과하였다.

[0136] **건식 리소그래피 방법 및 콘트라스트 평가**

[0137] **실시예 5-8**

[0138] 200 mm 실리콘 웨이퍼 상에서 0.75의 최대 개구수 (NA)를 가지는 ASML/1100 스캐너에 연결된 TEL CleanTrack ACT 8을 사용하여 실시예 1-4의 포토레지스트 조성물 각각에 대한 NTD 콘트라스트 곡선을 얻었다. 실리콘 웨이퍼를 ARTM 77 하부(bottom)-반사방지 코팅 (BARC) 재료 (Rohm and Haas Electronic Materials 제품)로 스핀 코팅하고 205 °C에서 60 초동안 베이킹하여 840 Å의 필름 두께를 얻었다. 실시예 1-4의 포토레지스트 조성물을 BARC-코팅 웨이퍼 상에 코팅하고 90 °C에서 60 초동안 TEL CleanTrack ACT 8 코팅기/현상기에서 소프트 베이킹하여 900 Å의 레지스트 층 두께를 얻었다.

[0139] 이 후, 포토레지스트-코팅 웨이퍼를 블랭크 마스크를 통해서 0.75 NA 및 0.89 아우터(outer) 시그마와 0.64 이너(inner) 시그마를 갖춘 Quadrapole 30 조명 조건을 사용하여 노광시켰다. 노광은 1.0 mJ/cm²의 출발 선량으로 0.4 mJ/cm² 증량하면서 수행하여 1.0 내지 40.6 mJ/cm²의 선량 범위를 커버하도록 웨이퍼 상에 10x10 어레이의 100 다이(die)를 노광하였다. 노광된 웨이퍼를 90 및 85 °C의 온도에서 60 초동안 후노광 베이킹한 다음, 2-헥산논을 사용하여 25 초동안 TEL CleanTrack ACT 8 코팅기/현상기에서 현상하였다. 상이한 노광 선량에 대해 잔존 필름 두께를 ThermoWave Optiprobe (KLA-Tencor)로 측정하고, 잔존 필름 두께를 노광 선량의 함수로서 플로팅하여 NTD 콘트라스트 곡선을 얻었다. 콘트라스트 곡선으로부터, 일정한 필름 두께에 이르기 위한 최소 에너지로서 문턱 에너지 (E_{th})를 결정하고, NTD 처리에 대한 각 레지스트 조성물의 감광성 척도로 사용하였다. 리소그래피 실시예 5-8을 표 1에 요약하였다.

[0140] 도 2에 리소그래피 실시예 5 및 6에서 얻은 콘트라스트 곡선을 비교하여 나타내었으며, 여기에서는 두 이탈기 모노머, 예컨대 IPGMA 및 IPRMA 간의 차이를 알아보기 위해 레지스트 제제 실시예 1 및 2를 비교하였다. IPGMA-함유 제제 (실시예 1)는 본 발명의 폴리머 A의 코폴리머 조성물에 대해 1 mJ/cm²의 출발 노광 에너지에서 조차도 부분적 불용성이어서 그의 처리창을 제한하였으며, 3.8 mJ/cm²에서 그의 E_{th} 값에 도달하였다. 이에 반해, IPRMA-함유 제제 (실시예 2)는 노광 에너지가 ~5 mJ/cm²에 도달할 때까지 완전히 용해되었으며, 7.4 mJ/cm²에서 그의 E_{th} 값을 나타내었다. 폴리머 A 및 B에 대한 광속도를 저하시키기 위해, 리소그래피 제제 실시예 3 및 4에서 낮은 PAG 로딩을 이용하였으며, 실시예 7 및 8에 대해서는 PEB 온도를 낮추었다.

[0141] 도 3에 리소그래피 실시예 7 및 8에서 얻은 콘트라스트 곡선을 비교하여 나타내었다. 이 경우에도 또한, IPGMA-함유 제제 (실시예 3)은 1 mJ/cm²의 출발 노광 에너지에서 조차도 부분적 불용성이어서 그의 처리창을 제한하였으며, 6.2 mJ/cm²에서 그의 E_{th} 값에 도달하였다. IPRMA-함유 제제 (실시예 4)는 8.4 mJ/cm²에서 포토 리소그래피 반응을 나타내지 않았으며, 16.2 mJ/cm²에서 그의 E_{th} 값을 나타내었다. 주어진 코폴리머 조성물 (OTDA 모노머를 갖는 50/50 코폴리머 조성물)에 대해서, IPRMA가 두 상이한 제제 (실시예 1-4) 및 두 상이한 처리 조건 (실시예 5-8)에서 더 좋은 처리창을 나타내었다.

표 1

[0142]

실시예	레지스트 조성물	매트릭스 폴리머	PAG 로딩*	PEB 온도	E_{th}
5(비교)	실시예 1 (비교)	A	15 wt%	90 °C	3.8mJ/cm ²
6	실시예 2	B	15 wt%	90 °C	7.4mJ/cm ²
7 (비교)	실시예 3 (비교)	A	10 wt%	85 °C	6.2mJ/cm ²
8	실시예 4	B	10 wt%	85 °C	16.2mJ/cm ²

[0143] * 용매를 제외한 고체의 중량%에 기준.

[0144] **침지 리소그래피 방법**

[0145] 실시예 9-10

[0146] 300 mm 실리콘 웨이퍼를 ARTM 40A 반사방지제(Rohm and Haas Electronic Materials 제품)로 스핀 코팅하여 TEL CLEAN TRACK LITHIUS i+ 코팅기/현상기에서 제1 하부 반사방지 코팅 (BARC)을 형성하였다. 웨이퍼를 215 °C에서 60 초동안 베이킹하여 840 Å의 제1 BARC 필름 두께를 얻었다. 다음으로, 제2 BARC층을 제1 BARC 상에 ARTM 124A 반사방지제(Rohm and Haas Electronic Materials 제품)를 사용하여 코팅하고 205 °C에서 60 초동안 베이킹하여 200 Å 탑(top) BARC 층을 생성하였다. 실시예 4-6의 포토레지스트 제제를 이중 BARC-코팅된 웨이퍼 상에 코팅하고 90 °C에서 60 초동안 TEL CLEAN TRACK LITHIUS i+ 코팅기/현상기로 소프트 베이킹하여 900 Å의 레지스트 층 두께를 얻었다.

[0147] 포토레지스트-코팅 웨이퍼를 ASML TWINSCAN XT:1900i 침지 스캐너에서 마스크를 통해 1.35의 NA 및 0.9 아우터 시그마, 0.7 이너 시그마 및 XY 편광을 갖춘 C-Quad 조명을 사용하여 노광하였다. 노광된 웨이퍼를 85 °C에서 60 초동안 후노광 베이킹한 다음, 2-헵타논을 사용하여 25 초동안 TEL CLEAN TRACKTM LITHIUSTM i+ 코팅기/현상기에서 현상하여 네거티브 톤 패턴을 얻었다. 임계 치수 (CD)를 Hitachi CG4000 CD SEM에서 60 nm (마스크 상 불투명 원의 직경)에서 마스크 CD와 90 nm (마스크 CD + 불투명 원 사이의 거리)에서 피치 CD를 사용하여 측정하여 ~45 nm 접촉홀에 대한 각 제제의 분할능을 비교하였다.

[0148] 침지 리소그래피 결과를 표 2에 요약하여 나타내었다. 무수 리소그래피 조건하에서의 NTD 콘트라스트 곡선 데이터로부터 예상할 수 있는 바와 같이, IPGMA-함유 제제 (실시예 3)는 IPRMA-함유 제제 (실시예 4) 보다 더 빠른 광속도를 나타내었다. 동일한 처리 조건하에서, IPRMA-함유 제제 (실시예 4)는 비교 IPGMA-함유 제제 (실시예 3) 보다 좋은 노광 허용도를 나타내었다.

표 2

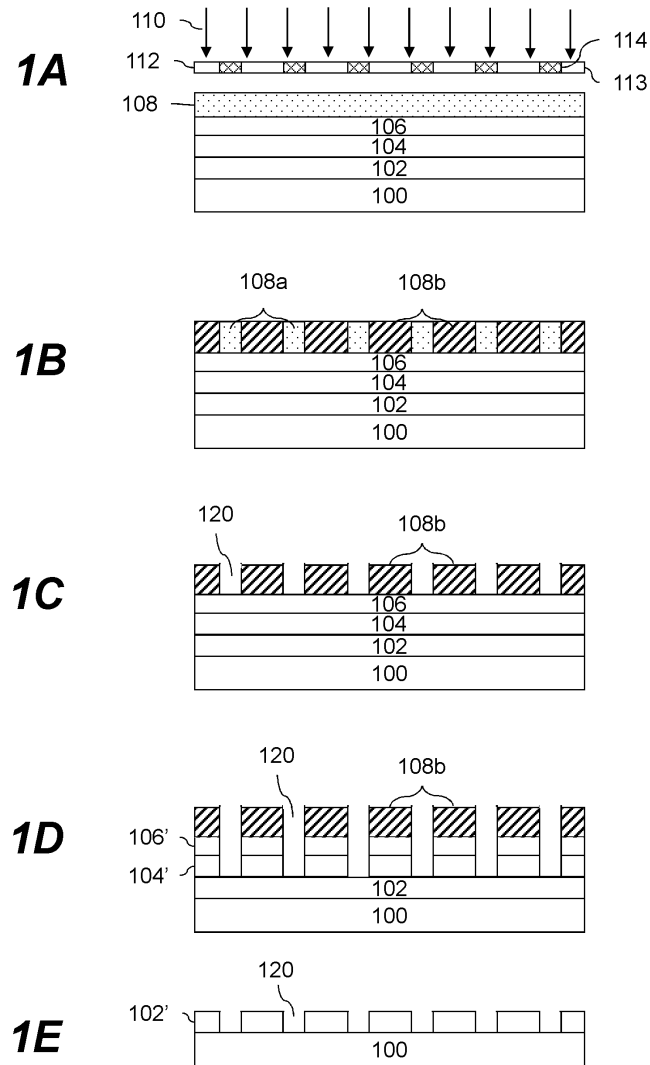
[0149]

실시예	레지스트 조성물	PEB 온도	E_s^*	노광 허용도
9(비교)	실시예 3 (비교)	85 °C	26.7 mJ/cm ²	1.5 nm/(mJ/cm ²)
10	실시예 4	85 °C	82.1 mJ/cm ²	0.6 nm/(mJ/cm ²)

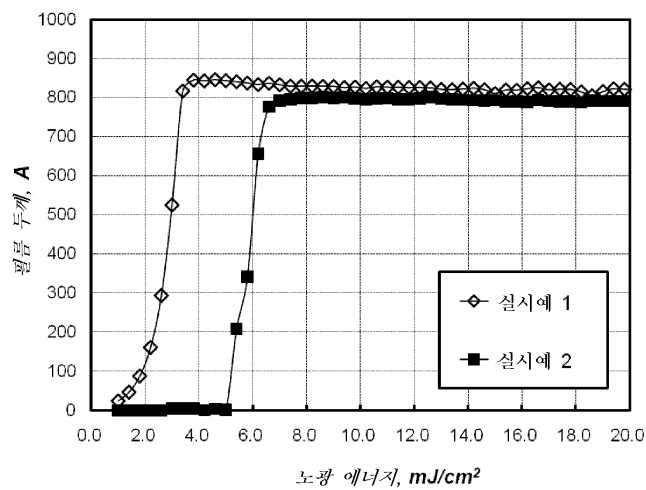
[0150] * 90 nm 피치에서 45 nm 홀을 프린트하기 위한 노광 에너지

도면

도면1



도면2



도면3

