



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년09월27일
(11) 등록번호 10-1902046
(24) 등록일자 2018년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 85/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7003213
(22) 출원일자(국제) 2012년06월26일
심사청구일자 2017년06월26일
(85) 번역문제출일자 2014년02월06일
(65) 공개번호 10-2014-0061381
(43) 공개일자 2014년05월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/044248
(87) 국제공개번호 WO 2013/006314
국제공개일자 2013년01월10일
(30) 우선권주장
13/178,301 2011년07월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020050024386 A
US20090297784 A1
US20050074699 A1
KR1020050024385 A

(73) 특허권자
브레우어 사이언스 인코포레이션
미국 미주리주 65401 롤라 브레우어 드라이브
2401
(72) 발명자
설리반, 다니엘 엠.
미국, 미주리 65580, 비치, 469 프라이빗 로드
15578
니프, 찰스 제이.
미국, 텍사스 78602, 마스트로프, 노스 파히히
151
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 39 항

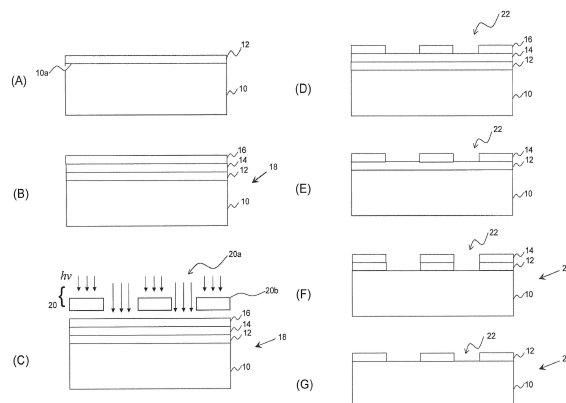
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 리소그래피 도포를 위한 소형 분자로부터의 금속-산화물 필름

(57) 요약

리소그래피 도포를 위한 금속-산화물 필름이 제공된다. 필름은 금속 및 규소 이외의 준금속을 포함하는 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 조성물로부터 형성된다. 이러한 필름은 쉽게 제조되고, 알콕사이드, 페녹사이드, 카르복실레이트, 베타-디케톤, 및 베타-케토에스테르를 포함하는 다양한 리간드로써 개질될 수 있다.

대표도



(72) 발명자

왕, 유바오

미국, 미주리 65401, 롤라, 섬머필드 드라이브
10215

우아타라, 탄티보로

미국, 미주리 63025, 유레카, 엘름 트레일 드라이브
17178

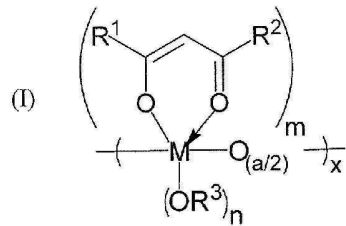
명세서

청구범위

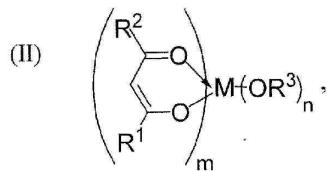
청구항 1

용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 하드마스크 조성물, 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음의 화학식을 가지고:



여기서:

m은 최소 1이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고, 및

각각의 R³는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 미만의 규소를 포함하고, 상기 조성물은 경화된 하드마스크 레이어로 경화될 때 수성 알칼라인 현상제에 불용성임.

청구항 2

제1항에 있어서, 각각의 M은 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 게르마늄, 알루미늄, 하프늄, 갈륨, 탈륨, 안티몬, 납, 비스무트, 인듐, 주석, 붕소, 게르마늄, 비소, 텔루륨, 및 희토류 금속으로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 조성물은 상기 조성물 내 고형분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 1중량% 미만의 가교 작용제를 포함하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 5중량% 미만의 첨가된 발색 단 또는 광감쇄 모이어티를 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 고분자 또는 소중합체이고, 상기 전구체 화합물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.1중량% 내지 5중량%의 수준으로 조성물에 존재하는 조성물.

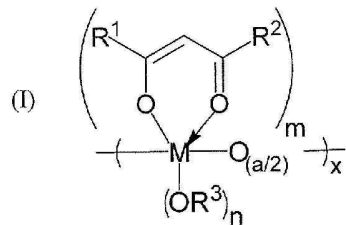
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 단량체이고, 상기 전구체 화합물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.3중량% 내지 5중량%의 수준으로 조성물에 존재하는 조성물.

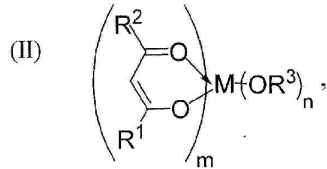
청구항 7

용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 하드마스크 조성물, 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음의 화학식을 가지고:



여기서:

각각의 m은 최소 2이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R^1 및 R^2 는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 및

각각의 R^3 는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 조성물은 규소를 추가로 포함하고, 수성 알칼라인 현상제에 불용성이며, 여기서 상기 규소는 규소-함유 단량체 반복 단위로서 존재하고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 전구체 화합물을 가지는 상기 용매 시스템에 분산되거나 용해되는 규소 고분자로서 존재함.

청구항 8

제7항에 있어서, 각각의 M은 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 게르마늄, 알루미늄, 하프늄, 갈륨, tantalum, 안티몬, 납, 비스무트, 인듐, 주석, 붕소, 게르마늄, 비소, 텔루륨, 및 희토류 금속으로 이루어지는 군에서 개

별적으로 선택되는 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 고분자 또는 소중합체이고, 상기 전구체 화합물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.3중량% 내지 5중량%의 수준으로 조성물에 존재하는 조성물.

청구항 10

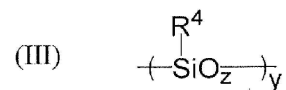
제7항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 단량체이고, 상기 전구체 화합물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.3중량% 내지 5중량%의 수준으로 조성물에 존재하는 조성물.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 내지 10중량% 규소를 포함하는 조성물.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 다음 화학식을 가지고:



여기서:

y는 단량체 반복 단위를 나타내고;

z는 1-2이고; 및

각각의 R^4 는 페닐, 알킬, 수소, 알케닐, 및 알키닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 화학식 (I)의 고분자 또는 소중합체이고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 고분자 또는 소중합체에 공-단량체로서 존재하는 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 전구체 화합물 중 x:y의 비율은 10:1 내지 1:10인 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제7항에 있어서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 내지 10중량% 규소를 포함하는 조성물.

청구항 18

제7항에 있어서, 상기 조성물은 상기 조성물 내 고형분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 1중량% 미만의 가교 작용제를 포함하는 조성물.

청구항 19

제7항에 있어서, 상기 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 5중량% 미만의 첨가된 발색

단 또는 광감쇄 모이어티를 포함하는 조성물.

청구항 20

마이크로전자 구조물 형성 방법에 있어서, 상기 방법은 다음 단계를 포함하는 방법:

표면을 가지는 기판을 제공하는 단계;

상기 표면 상에 하나 이상의 중간 레이어를 형성하는 단계;

상기 중간 레이어에 인접하는 하드마스크 조성물을 도포하여 스택을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 상기 하드마스크 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 미만의 규소를 포함함; 및

상기 하드마스크 조성물을 최소 205℃로 가열하여 금속 산화물 필름을 포함하는 경화된 하드마스크 레이어를 산출하는 단계, 여기서 상기 경화된 하드마스크 레이어는 상기 경화된 하드마스크 레이어로 경화될 때 수성 알칼라인 현상제에 불용성임.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 경화된 하드마스크 레이어에 인접하는 이미징 레이어를 도포하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함하는 방법:

상기 이미징 레이어의 적어도 일부를 활성화 복사에 노출시켜 상기 이미징 레이어의 노출된 부분을 산출하는 단계; 및

상기 노출된 부분을 제거하고 패턴화된 이미징 레이어를 산출하도록 상기 노출된 부분을 현상제와 접촉시키는 단계.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 노출된 부분에 인접하는 상기 경화된 하드마스크 레이어는 상기 접촉 동안 제거되지 않는 방법.

청구항 24

제22항에 있어서, 식각을 통하여 상기 패턴을 상기 하드마스크 레이어에 전사하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25

제20항에 있어서, 상기 중간 레이어는 스핀-온 탄소 레이어, 비정질 탄소 레이어, 바닥 반사방지 코팅, 평탄화 레이어, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

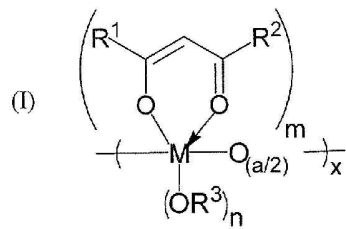
청구항 26

제25항에 있어서, 상기 스택은 스핀-온 탄소 중간 레이어를 포함하고, 상기 스택에는 어떠한 반사방지 레이어도 없는 방법.

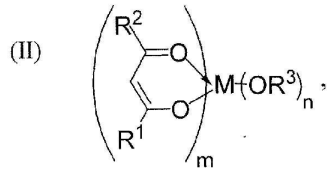
청구항 27

제20항에 있어서, 상기 금속-산화물 전구체 화합물은 다음으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법:

다음의 반복 단량체 단위를 포함하는 고분자 및 소중합체:



다음 화학식을 가지는 금속 및 준금속 단량체:



여기서:

m 은 최소 1이고;

각각의 n 은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x 는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고;
및

각각의 R³는 알킬, 페닐, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택됨.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 금속-산화물 전구체 화합물은 화학식 (II)의 금속 또는 준금속 단량체이고, 여기서 상기 가열은 상기 단량체를 중합하여 상기 금속 산화물 필름을 산출하는 것을 포함하는 방법.

청구항 29

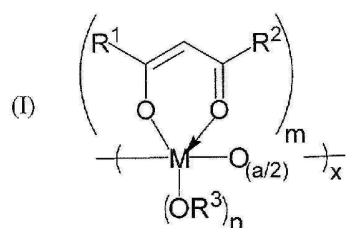
마이크로전자 구조물 형성 방법에 있어서, 상기 방법은 다음 단계를 포함하는 방법:

표면을 가지는 기관을 제공하는 단계;

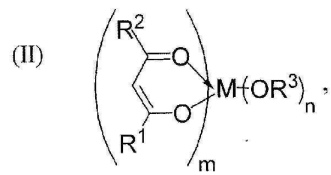
상기 표면 상에 하나 이상의 중간 레이어를 형성하는 단계;

상기 중간 레이어에 인접하는 하드마스크 조성물을 도포하여 스택을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 여기서 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서:

각각의 m은 최소 2이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R^1 및 R^2 는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 및

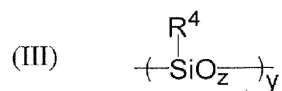
각각의 R^3 는 알킬, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 하드마스크 조성물은 규소를 추가로 포함하고, 상기 규소는 규소-함유 단량체 반복 단위로서 존재하고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 전구체 화합물을 가지는 상기 용매 시스템에 분산되거나 용해되는 규소 고분자로서 존재하며;

상기 하드마스크 조성물을 가열하여 금속 산화물 필름을 포함하는 경화된 하드마스크 레이어를 산출하는 단계, 여기서 상기 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성임.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 다음 화학식을 가지고:



여기서:

y는 단량체 반복 단위를 나타내고;

z는 1-2이고; 및

각각의 R^4 는 페닐, 알킬, 수소, 알케닐, 및 알키닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 상기 전구체 화합물은 화학식 (I)의 고분자 또는 소중합체이고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 고분자 또는 소중합체에 공-단량체로서 존재하는 방법.

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

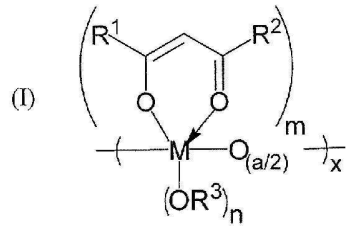
다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

표면을 가지는 기판;

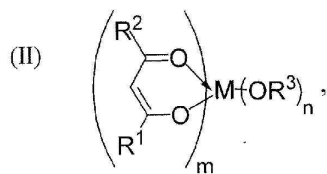
상기 기판 표면에 인접하는 하나 이상의 중간 레이어; 및

상기 중간 레이어에 인접하는 경화된 하드마스크 레이어, 상기 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성이고, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 하드마스크 조성물로부터 형성되고, 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서:

m은 최소 1이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 및

각각의 R³는 알킬, 페닐, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 하드마스크 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 미만의 규소를 포함함.

청구항 35

제34항에 있어서, 상기 중간 레이어는 스핀-온 탄소 레이어, 비정질 탄소 레이어, 바닥 반사방지 코팅, 평탄화 레이어, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 구조물.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 구조물은 스핀-온 탄소 중간 레이어를 포함하고, 상기 구조물에는 어떠한 반사방지 레이어도 없는 구조물.

청구항 37

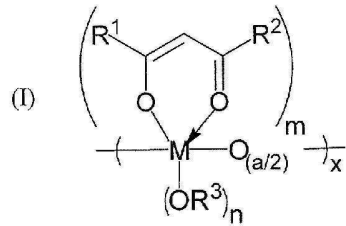
다음에 포함하는 마이크로전자 구조물:

표면을 가지는 기판;

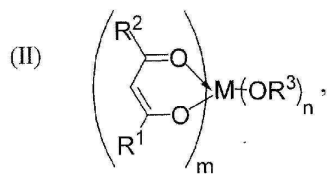
상기 기판 표면에 인접하는 하나 이상의 중간 레이어; 및

상기 중간 레이어에 인접하는 경화된 하드마스크 레이어, 상기 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성이고, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 하드마스크 조성물로부터 형성되고, 여기서 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서

각각의 m은 최소 2이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 및

각각의 R³는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 조성물은 규소를 추가로 포함하고, 여기서 상기 규소는 규소-함유 단량체 반복 단위로서 존재하고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 전구체 화합물을 가지는 상기 용매 시스템에 분산되거나 용해되는 규소 고분자로서 존재함.

청구항 38

마이크로전자 구조물 형성 방법에 있어서, 상기 방법은 다음 단계를 포함하는 방법:

표면을 가지는 기판을 제공하는 단계;

상기 기판 표면에 인접하는 하드마스크 조성물을 도포하여 스택을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 상기 하드마스크 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 미만의 규소를 포함함; 및

상기 하드마스크 조성물을 최소 205℃로 가열하여 금속 산화물 필름을 포함하는 경화된 하드마스크 레이어를 산

출하는 단계, 여기서 상기 경화된 하드마스크 레이어는 상기 경화된 하드마스크 레이어로 경화될 때 수성 알칼라인 현상제에 불용성임.

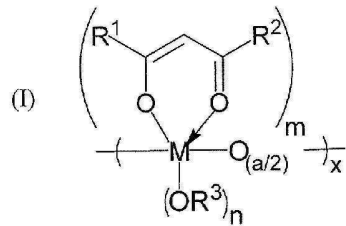
청구항 39

마이크로전자 구조물 형성 방법에 있어서, 상기 방법은 다음 단계를 포함하는 방법:

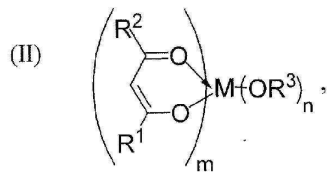
표면을 가지는 기판을 제공하는 단계;

상기 기판 표면에 인접하는 하드마스크 조성물을 도포하여 스택을 형성하는 단계, 상기 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 여기서 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서:

각각의 m은 최소 2이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고, 및

각각의 R³는 알킬, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 하드마스크 조성물은 규소를 추가로 포함하고, 상기 규소는 규소-함유 단량체 반복 단위로서 존재하고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 전구체 화합물을 가지는 상기 용매 시스템에 분산되거나 용해되는 규소 고분자로서 존재하며;

상기 하드마스크 조성물을 가열하여 금속 산화물 필름을 포함하는 경화된 하드마스크 레이어를 산출하는 단계, 여기서 상기 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성임.

청구항 40

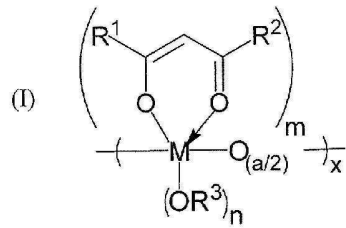
다음에 포함하는 마이크로전자 구조물:

표면을 가지는 기판; 및

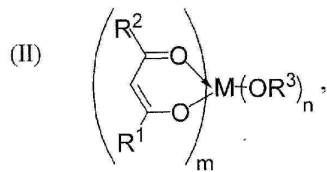
상기 기판 표면에 인접하는 경화된 하드마스크 레이어, 상기 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제

에 불용성이고, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 하드마스크 조성물로 부터 형성되고, 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택 되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서:

m은 최소 1이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 및

각각의 R³는 알킬, 페닐, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 하드마스크 조성물은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 0.025중량% 미만의 규소를 포함 함.

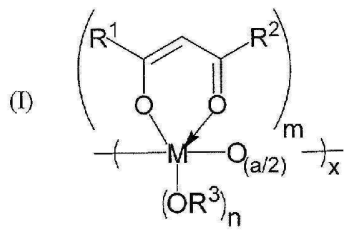
청구항 41

다음을 포함하는 마이크로전자 구조물:

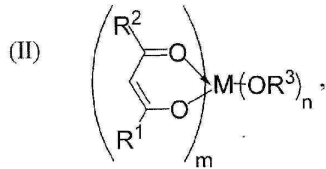
표면을 가지는 기판; 및

상기 기판 표면에 인접하는 경화된 하드마스크 레이어, 상기 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제 에 불용성이고, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하는 하드마스크 조성물로 부터 형성되고, 여기서 상기 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에 서 선택되고, 여기서:

상기 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



상기 단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서

각각의 m은 최소 2이고;

각각의 n은 개별적으로 1-3이고;

a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고;

x는 단량체 반복 단위를 나타내고;

M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고;

각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고;
및

각각의 R³는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고,

상기 조성물은 규소를 추가로 포함하고, 여기서 상기 규소는 규소-함유 단량체 반복 단위로서 존재하고, 상기 규소-함유 단량체 반복 단위는 상기 전구체 화합물을 가지는 상기 용매 시스템에 분산되거나 용해되는 규소 고분자로서 존재함.

청구항 42

제12에 있어서, 상기 전구체 화합물은 단량체인 조성물.

청구항 43

제30에 있어서, 상기 전구체 화합물은 단량체인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 마이크로전자 소자의 제조에서 사용하기 위한, 개선된 식각 저항성을 가지는 신규한 하드 마스크 조성물에 관한 것이다. 조성물은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체를 포함한다.

배경 기술

[0002] 관련 분야의 설명

[0003] 마이크로전자 제조의 진보는 마이크로포토리소그래피 공정에 의하여 생성된 반도체 구조물의 밀도 및 치수에 반영된다. 높은 밀도 및 작은 임계 치수(CD)에 대한 요구는 지속적으로 포토리소그래피 기술을 그 한계까지 밀어붙이고 있다. 반도체 산업 로드맵을 따라가기 위해서, 차세대 패터닝 재료 및 혁신적인 리소그래피 공정이 고-

분해능 리소그래피를 위하여 조화를 이루어 작용하는 것이 필요할 것이다. 임계 피쳐 크기가 32 nm를 넘어 계속하여 축소함에 따라, 비록 가능한 라인 붕괴를 피하기 위하여 인쇄된 라인의 중형비가 특정 한계를 가지기는 하지만, 얇은 포토레지스트의 사용이 더 우수한 분해능 및 큰 초점심도(DOF)를 제공하기 위하여 널리 수용되었다.

[0004] 레일레이의 법칙(Rayleigh's law)이 패턴 분해능 및 초점심도(DOF)를 정의하기 위하여 사용될 수 있다:

[0005] 분해능 = $k_1 \lambda / NA$; 및

[0006] $DOF = k_2 \lambda / NA^2$,

[0007] 여기서 λ 는 조사 파장이고, NA는 노출 장치의 개구수이고, k_1 및 k_2 는 주어진 공정에 대한 상수이다. 레일레이의 이론은 짧은 파장 및 큰 개구수를 가지는 노출 장치가 더 우수한 패턴 분해능을 야기할 것임을 나타낸다. 이 원리는 마이크로전자 산업이 짧은 노출 파장을 향하여 점진적으로 진행하는 이유이다. 그러나, 레일레이의 법칙은 또한 분해능 향상이 DOF 감소를 야기함을 보여준다. 얇은 포토레지스트의 사용은 k_1 의 값을 감소시키고 k_2 의 값을 증가시키며, 이는 더 우수한 분해능 및 큰 DOF를 야기한다. 그러나, 감소된 포토레지스트 두께는 패턴을 기관에 전사하기에 충분한 식각 저항성을 제공할 수 없는데, 특히 193-nm ArF 포토리소그래피에 대하여 그러하다. 투명도 요건으로 인하여, 방향족 구조물이 ArF 레지스트에 투입될 수 없고, 따라서 대부분의 ArF 레지스트는 종래의 포토레지스트보다 더 빠르게 식각된다. 더 우수한 분해능을 위한 더 얇은 포토레지스트에 대한 끊임 없는 요구와 패턴 전사를 위한 충분한 식각 버젓(budget)에 대한 요구 사이의 이러한 충돌을 해결하기 위하여, 현재 소수의 공정 및 재료적 해법만이 존재할 뿐이다.

[0008] 한 접근법에서, 규소-함유 하드마스크가 다중레이어 식각 스택(stack)에 도입되어 완전한 패턴 전사 제공을 돕는다. 전통적인 삼중레이어 공정 내에서, 포토레지스트는 두꺼운 탄소-농후 레이어 위의 얇은 규소-함유 레이어로 이루어진 필름 스택 위에 코팅된다. 교호하는 스택이 레이어 사이의 선택적인 식각을 허용한다. 두꺼운 탄소-농후 레이어는 전형적으로, 기관에 심층 피처를 생성하기 위하여 요구되는 식각 버젓을 제공하기 위하여 사용된다. 이 계획에서 사용되는 규소 하드마스크는 보통 화학 기상 증착 또는 스핀-캐스팅을 이용하여 도포된다. 이들의 단점 중 하나는 대량 제조를 위한 충분한 리소그래피 성능 획득의 어려움이다. 이러한 문제를 회피하기 위하여, 규소 하드마스크 재료는 흔히 필름의 조밀화를 촉진하기 위하여 고온으로 가열된다. 또한 필요한 베이킹 온도를 낮추기 위하여 규소 하드마스크 제제에 촉매가 첨가될 수 있다. 포토레지스트 아래의 하드마스크 레이어를 개방하기 위하여 반응성 이온 식각(RIE)이 전형적으로 사용된다. 하드마스크-대-포토레지스트 식각 선택도는 포토레지스트가 얼마나 얇아질 수 있는지를 결정한다. 불행하게도, 현재 입수 가능한 거의 모든 포토레지스트가 여전히 통상의 하드마스크 플라즈마 식각 화학하에 상대적으로 빠르게 식각되고, 규소 하드마스크가 더 얇은 포토레지스트에 대하여 충분한 식각 선택도를 제공하지 않는다. 따라서, 포토레지스트는 여전히 고-분해능 리소그래피를 위하여 상당히 두꺼워야 한다.

[0009] 또 다른 해법은 요구되는 식각 단계를 없애기 위하여 현상제-가용성 언더레이어 재료를 사용하는 것이다. 등방성으로 현상 가능하고 광민감성인 바닥 반사방지 코팅(bottom anti-reflective coating)이 설명되어 있다. 그러나, 등방성으로 현상 가능한 바닥 반사방지 코팅에서 언더컷팅(undercutting)을 제어하기가 매우 어렵다. 광민감성의 등방성으로 현상 가능한 바닥 반사방지 코팅에 있어서, 이것이 기관 토포그래피(topography)에 코팅될 때 주요 관심사는 바닥 반사방지 코팅 클리어런스(clearance) 및 CD 균일성이다. 반면에, 이들이 스핀-온 탄소, 평탄화 레이어의 위에 코팅될 경우, 이들의 유기 바닥 반사방지 코팅 재료는 하드마스크와 같이 효과적이지 않다.

[0010] 더욱 최근에, 다음의 프린팅 노드를 위한 다중 노출 기술은 193 nm보다 짧은 노출 파장, 예컨대 13.5 nm가 이용 가능할 때까지만 실행 가능한 옵션이 되었다. 다중 노출 기술을 위한 여러 공정 계획이 조사되고 보고되었다. 일부 계획은 라인과 같은 포토레지스트의 작은 부분만이 노출로부터 보호되는 반면, 레지스트의 나머지 부분이 노출되는 명시야 마스크를 사용했다. 포토레지스트는 이후 현상제와 접촉하여 레지스트의 노출된 부분이 제거되고, 이에 의하여 포토레지스트의 노출되지 않은 부분(즉, 라인)만이 하드마스크 레이어 위에 남겨진다. 패턴은 포토레지스트의 비노출 부분 아래의 영역을 제외하고 하드마스크 레이어를 식각하여 하드마스크에 전사된다. 공정은 요망되는 패턴이 달성될 때까지 반복된다. 암시야 노출 공정에서, 포토레지스트의 큰 부분이 노출로부터 보호되는 한편, 포토레지스트의 작은 부분만이 노출되고 현상 후 제거된다. 명시야를 사용하는 것과 같이, 이후 패턴이 식각 공정을 이용하여 하드마스크로 전사되어야 한다.

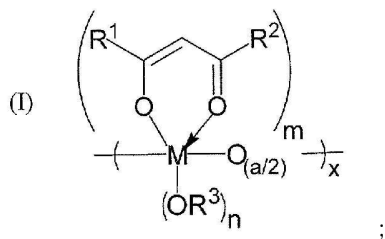
[0011] 따라서, 표준의 산화규소 필름과 비교하여 훨씬 더 높은 RIE 선택도를 제공할 수 있는 개선된 하드마스크 재료

에 대한 요구가 당해 분야에 여전히 존재하고, 상기 재료는 더 얇은 필름 및 규소 단독으로서는 가능하지 않을 새로운 공정 계획을 허용할 것이다. 충분한 식각 선택도를 가지는 하드마스크가 또한 스핀-온 탄소 레이어에 대한 요구를 동시에 없앨 수 있다. 스핀-온-탄소 레이어와 함께, 전통적인 반사방지 코팅보다 더 우수한 반사율 제어를 제공하고 멀티-레이어 스택에서 그러한 코팅에 대한 요구를 잠재적으로 없애는 하드마스크 재료에 대한 요구가 또한 존재한다.

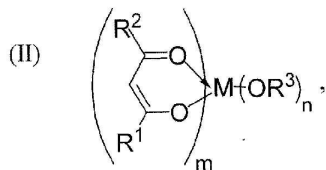
발명의 내용

[0012] 발명의 요약

[0013] 본 발명은 마이크로전자 구조물 형성에서 사용하기 위한 조성물, 그러한 구조물을 형성하는 방법, 및 이의 구조물을 광범하게 제공하여 이러한 문제들을 극복한다. 본 발명은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고 규소가 실질적으로 없는 하드마스크 조성물을 제공하고, 여기서 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택된다. 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:

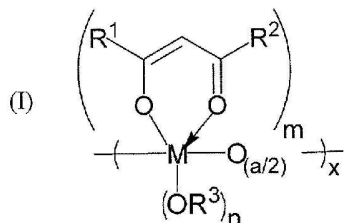


[0015] 단량체는 다음 화학식을 가지고:

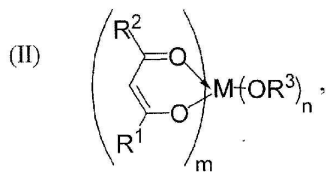


[0016] 여기서: m은 최소 1이고; 각각의 n은 개별적으로 1-3이고; a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고; x는 단량체 반복 단위를 나타내고; M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고; 각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R³는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

[0018] 본 발명은 수성 알칼라인 현상제에 불용성이고, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 규소를 추가로 포함하는 하드마스크 조성물을 또한 제공하고, 여기서 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택된다. 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



[0020] 단량체는 다음 화학식을 가지고:



[0021]

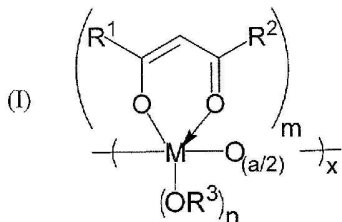
[0022] 여기서: 각각의 m 은 최소 2이고; 각각의 n 은 개별적으로 1-3이고; a 는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고; x 는 단량체 반복 단위를 나타내고; M 은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고; 각각의 R^1 및 R^2 는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R^3 는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

[0023]

마이크로전자 구조물 형성 방법이 또한 제공된다. 상기 방법은 표면을 가지는 기판을 제공하는 단계; 임의선택적으로 표면 상에 하나 이상의 중간 레이어를 형성하는 단계; 중간 레이어가 존재할 경우 이에 인접하거나, 중간 레이어가 존재하지 않을 경우 기판 표면에 인접하는 하드마스크 조성물을 도포하여 스택을 형성하는 단계; 및 하드마스크 조성물을 최소 약 205℃로 가열하여 금속 산화물 필름을 포함하는 경화된 하드마스크 레이어를 산출하는 단계를 포함하고, 여기서 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성이다. 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 규소가 실질적으로 없다. 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택된다.

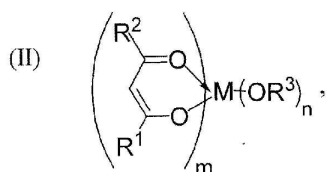
[0024]

또 다른 마이크로전자 구조물 형성 방법이 또한 제공된다. 상기 방법은 표면을 가지는 기판을 제공하는 단계; 임의선택적으로 표면 상에 하나 이상의 중간 레이어를 형성하는 단계; 중간 레이어가 존재할 경우 이에 인접하거나, 중간 레이어가 존재하지 않을 경우 기판 표면에 인접하는 하드마스크 조성물을 도포하여 스택을 형성하는 단계; 및 하드마스크 조성물을 가열하여 금속 산화물 필름을 포함하는 경화된 하드마스크 레이어를 산출하는 단계를 포함하고, 여기서 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성이다. 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 규소를 추가로 포함한다. 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



[0025]

[0026] 단량체는 다음 화학식을 가지고:



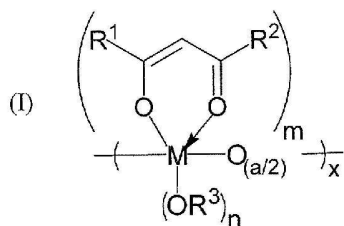
[0027]

[0028] 여기서: 각각의 m 은 최소 2이고; 각각의 n 은 개별적으로 1-3이고; a 는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고; x 는 단량체 반복 단위를 나타내고; M 은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고; 각각의 R^1 및 R^2 는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R^3 는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

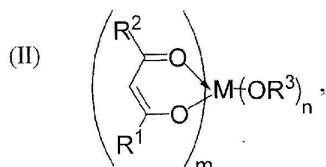
[0029]

마이크로전자 구조물이 또한 제공된다. 상기 구조물은 표면을 가지는 기판; 기판 표면에 인접하는 하나 이상의 임의선택적 중간 레이어; 및 중간 레이어가 존재할 경우 이에 인접하거나, 중간 레이어가 존재하지 않을 경우 기판 표면에 인접하는 경화된 하드마스크 레이어를 포함한다. 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상

체에 불용성이며, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 규소가 실질적으로 없는 하드마스크 조성물로부터 형성된다. 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:

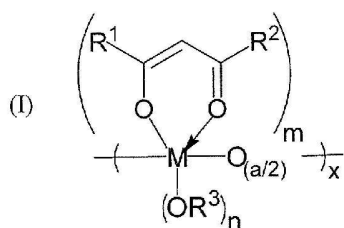


단량체는 다음 화학식을 가지고:

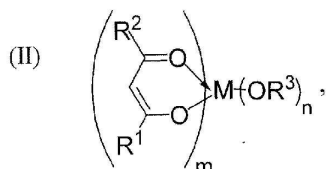


여기서: m은 최소 1이고; 각각의 n은 개별적으로 1-3이고; a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고; x는 단량체 반복 단위를 나타내고; M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고; 각각의 R^1 및 R^2 는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R^3 는 알킬, 페닐, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

또 다른 마이크로전자 구조물이 또한 제공된다. 상기 구조물은 표면을 가지는 기관; 기관 표면에 인접하는 하나 이상의 임의선택적 중간 레이어; 및 중간 레이어가 존재할 경우 이에 인접하거나, 중간 레이어가 존재하지 않을 경우 상기 기관 표면에 인접하는 경화된 하드마스크 레이어를 포함한다. 경화된 하드마스크 레이어는 수성 알칼라인 현상제에 불용성이며, 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 화합물을 포함하고, 규소를 추가로 포함하는 하드마스크 조성물로부터 형성된다. 전구체 화합물은 고분자, 소중합체, 단량체, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되고, 여기서 고분자 및 소중합체는 다음의 반복 단량체 단위를 포함하고:



단량체는 다음 화학식을 가지고:



여기서: m은 최소 1이고; 각각의 n은 개별적으로 1-3이고; a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고; x는 단량체 반복 단위를 나타내고; M은 금속 또는 규소 이외의 준금속이고; 각각의 R^1 및 R^2 는 수소, 알킬, 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R^3 는 알킬 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

도면의 간단한 설명

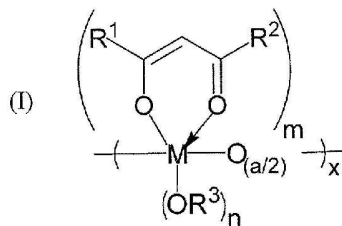
- [0039] 도 1(A)-(G)는 발명 공정에 의하여 형성된 구조물(일정 비례 아님)을 나타내는 개략도이고;
 도 2는 실시예 1에서 형성된 패턴의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이고;
 도 3은 실시예 2에서 형성된 패턴의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 발명에서 사용하기 위한 조성물

[0041] 본 발명의 조성물은 용매 시스템에 용해되거나 분산된 금속-산화물 전구체를 포함한다. 금속-산화물 전구체는 단량체, 소중합체, 고분자, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되는 전구체 화합물을 포함하고, 여기서, 본 명세서에 사용된 졸-겔 재료 및 나노입자는 고분자로 간주된다. 조성물에서 사용하기에 바람직한 전구체 화합물에는 열의 존재에서 금속 산화물 필름으로 전환될 수 있는 유기금속 단량체 및/또는 유기금속 단량체 반복 단위를 함유하는 소중합체 또는 고분자 화합물이 포함된다. 금속 또는 준금속 알콕사이드 및 디케토네이트가 특히 바람직한 전구체 화합물이다. 조성물에서 사용하기에 바람직한 금속 및 준금속에는 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 게르마늄, 알루미늄, hafnium, 갈륨, tantalum, 안티몬, 납, 비스무트, 인듐, 주석, 붕소, 게르마늄, 비소, 텔루륨, 희토류 금속(예를 들어, 스칸듐, 이트륨, 및 란타나이드), 또는 이들의 조합이 포함된다. 용어 본 명세서에 사용된 "금속" 또는 "준금속"은 규소를 포함하지 않는다. 다양한 금속 단량체, 금속 고분자, 및/또는 혼합된 금속 졸-겔의 혼합물이, 조성물의 일부 실시양태에서 사용하기에 특히 바람직하다. 규소 단량체 또는 규소-함유 단량체 반복 단위가 또한 금속 단량체, 소중합체, 및/또는 고분자와 함께 전구체 화합물 또는 조성물에 포함될 수 있다. 그러나, 비록 규소가 조성물에 존재할 수 있기는 하지만, 금속-산화물 전구체는 최소 하나의 금속 또는 규소가 아닌 준금속을 포함하는 것이 바람직하다.

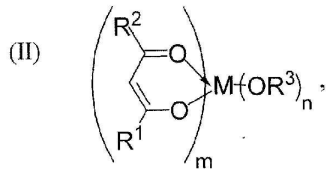
[0042] 본 발명에서 사용하기에 특히 바람직한 금속 또는 준금속 고분자 또는 소중합체는 다음의 반복 단량체 반복 단위를 포함하거나, 필수적으로 이로 구성되거나, 이로 완전히 구성될 수 있고:



[0043]

[0044] 여기서: m은 최소 1이고 (바람직하게는 1-2, 일부 실시양태에서 바람직하게는 최소 2); n은 1-3이고 (바람직하게는 2-3); a는 모든 산화물 연결을 구성하는 원자의 개수이고 (바람직하게는 2-4); x는 주쇄 중 분포 또는 위치에 관계 없이 단량체 반복 단위를 나타내고; M은 금속 또는 준금속이고 (규소가 아님); 각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬 (바람직하게는 C₁-C₈ 알킬), 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R³는 알킬 (바람직하게는 C₁-C₈ 알킬), 페닐, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다. 본 발명에서 사용된 고분자 또는 소중합체 전구체는 바람직하게는 저분자량 전구체 화합물이다. 따라서, 고분자 또는 소중합체 금속-산화물 전구체는 바람직하게는 약 1,000 달톤 내지 약 10,000 달톤, 더욱 바람직하게는 약 1,500 달톤 내지 약 7,500 달톤, 더욱더 바람직하게는 약 1,500 달톤 내지 약 5,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가진다. 고분자 또는 소중합체 금속-산화물 전구체는, 존재할 경우, 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 조성물에서 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.3중량% 내지 약 5중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5중량% 내지 약 2.5중량%, 더욱더 바람직하게는 약 0.5중량% 내지 약 2중량%의 수준으로 사용되어야 한다.

[0045] 조성물에서 (단독으로 또는 상기 고분자 또는 소중합체와 조합으로) 사용하기에 바람직한 금속 또는 준금속 단량체에는 다음 화학식을 가지는 단량체가 포함되고:



[0046]

[0047]

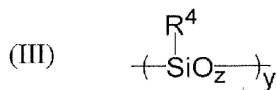
여기서: m은 최소 1이고 (바람직하게는 최소 2); n은 1-3이고; M은 금속 또는 준금속이고 (규소가 아님); 각각의 R¹ 및 R²는 수소, 알킬 (바람직하게는 C₁-C₈ 알킬), 아릴, 알콕시, 페녹시, 및 아세톡시로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고; 각각의 R³는 알킬, 페닐, 및 카르보닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다. 금속 또는 준금속 (즉, 규소-비함유) 단량체는, 존재할 경우, 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 바람직하게는 조성물에서 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 바람직하게는 약 0.3중량% 내지 약 5중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.5중량% 내지 약 2.5중량%, 더욱더 바람직하게는 약 0.5중량% 내지 약 2중량%의 수준으로 사용된다.

[0048]

본 발명의 고분자, 소중합체, 또는 단량체에서 사용하기에 바람직한 금속 또는 준금속(M)은 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 게르마늄, 알루미늄, 하프늄, 갈륨, 탈륨, 안티몬, 납, 비스무트, 인듐, 주석, 붕소, 게르마늄, 비소, 텔루륨, 및 희토류 금속으로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

[0049]

일부 실시양태에서, 전구체 화합물 또는 발명의 조성물은 규소를 추가로 포함한다. 규소는 고분자, 소중합체, 단량체, 또는 이들의 혼합으로 조성물에 존재할 수 있다. 규소는 또한 전구체 화합물에서 공-단량체로 존재할 수 있다. 규소가 공-단량체로 존재할 경우, 전구체 화합물은 바람직하게는 전구체 화합물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 5중량% 내지 약 40중량% 규소, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 35중량% 규소, 더욱더 바람직하게는 약 15중량% 내지 약 30중량% 규소를 포함한다. (공-단량체로서 또는 전구체 화합물로부터의 개별적인 고분자로) 본 발명에서 사용하기에 바람직한 규소 단량체 반복 단위는 다음 화학식을 가질 것이고:



[0050]

[0051]

여기서: y는 주쇄 중 분포 또는 위치에 관계 없이 단량체 반복 단위를 나타내고 5-100이고 (바람직하게는 10-50); z는 0-1이고 (바람직하게는 1), 각각의 R⁴는 페닐, 알킬 (바람직하게는 C₁ 내지 C₈ 알킬), 수소, 알케닐, 및 알키닐로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다. 고분자 또는 소중합체가 화학식 (I) 및 (III) 둘 모두의 반복 공-단량체를 포함하는 실시양태에서, x:y의 비율은 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1:10, 더욱 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1:5, 더욱더 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1:2이다.

[0052]

본 발명에서 사용하기에 바람직한 규소 단량체는 Si(OR³)_n(R⁴)_m, Si(Cl)_n(R⁴)_m, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고, n은 2-4이고 (바람직하게는 3-4), m은 0-2이고 (바람직하게는 0-1, 더욱 바람직하게는 1), 각각의 R³는 알킬 (바람직하게는 C₁ 내지 C₈ 알킬), 페닐, 및 실록실로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택되고, 각각의 R⁴는 페닐, 알킬 (바람직하게는 C₁ 내지 C₈ 알킬), 수소, 알케닐, 알키닐, 나프틸, 실릴, 및 피리딜로 이루어지는 군에서 개별적으로 선택된다.

[0053]

존재할 경우, 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 0.025중량% 내지 약 10중량% 규소, 더욱 바람직하게는 약 0.025중량% 내지 약 5중량% 규소, 더욱더 바람직하게는 약 0.025중량% 내지 약 2중량% 규소를 포함한다. 일반적으로, 본 발명의 하드마스크 조성물에서 규소-함유 화합물 (존재할 경우) 대 금속 또는 준금속 화합물의 비율은 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1:10, 더욱 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1:5, 더욱더 바람직하게는 약 10:1 내지 약 1:2이다. 특정 실시양태에서, 전구체 화합물 또는 조성물의 총 규소 함량은 전구체 화합물 또는 조성물 중 금속 또는 준금속 및 규소의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 바람직하게는 약 25중량% 초과, 더욱 바람직하게는 약 50중량% 초과, 더욱더 바람직하게는 약 65중량% 초과이다. 다른 실시양태에서, 전구체 화합물에는 바람직하게는 규소가 실질적으로 없다 (즉, 전구체 화합물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 5중량% 미만의 규소, 더욱 바람직하게는 약 3중량% 미만의 규소, 더욱더 바람직하게는 약 1중량% 미만의 규소, 가장 바람직하게는 약 0중량% 규소). 일부 실시양태에서, 조성물에는 바람직하게는 규소가 실질적으로 없다 (즉, 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 0.025

중량% 미만의 규소, 더욱 바람직하게는 약 0.01중량% 미만의 규소, 더욱더 바람직하게는 약 0중량% 규소).

- [0054] 조성물은 다음의 혼합을 포함할 수 있다: (a) 상기 단량체를 포함하는 전구체 화합물; 및 (b) 위에 기재된 반복 단량체 단위를 포함하는 전구체 화합물 (즉, 조성물은 앞서 말한 단량체, 고분자, 또는 소중합체 중 어느 것의 혼합을 어느 조합으로나 포함할 수 있다). 예를 들어, (상기 화학식 III와 같은) 규소-함유 고분자는 (상기 화학식 II와 같은) 금속-산화물 전구체 단량체와 혼합될 수 있다. 마찬가지로, (상기 화학식 I와 같은) 금속 또는 준금속 고분자는 규소 단량체와 혼합될 수 있다. 대안으로, 규소 공-단량체는 위에 언급한 바와 같이 금속 또는 준금속 고분자 및 소중합체에 포함될 수 있다. 조성물은 또한 주로 금속 또는 준금속 단량체 또는 주로 금속 또는 준금속 고분자 및/또는 소중합체의 혼합을 포함할 수 있다.
- [0055] 단량체 전구체는 금속 또는 준금속 화합물을 선택된 리간드와 반응시켜 형성될 수 있다. 더 큰 분자량의 전구체 (예를 들어, 고분자 또는 소중합체)는 다작용성 리간드의 사용 또는 졸-겔 고분자의 합성에 의하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 구조의 일부로서 디케토- 또는 알콕사이드 리간드를 이미 포함하는 출발 단량체가 가수분해 이후 단량체 축합에 의하여 원하는 전구체 화합물로 형성되어 콜로이드-유사 소중합체 또는 고분자가 형성될 수 있다 (졸 형성). 이러한 유형의 출발 단량체의 한 예는 금속 (예를 들어, 티타늄, 알루미늄, 등) 디이소프로폭사이드 비스(에틸아세토아세테이트)이다.
- [0056] 하드마스크 재료에서 사용하기에 적절한 리간드에는 알코올 (알콕사이드), 페놀 (페녹사이드), 베타-디케톤, 베타-디케토에스테르, 방향족 또는 지방족 카르복실산 (카르복실레이트), 티올, 및 이의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 포함된다. 리간드는 또한, 중합될 수 있는 아크릴레이트와 같은, 다른 화학 반응이 일어나도록 허용하는 추가적인 작용기를 함유할 수 있다. 특히 바람직한 리간드에는 아세토아세테이트, 펜탄디오네이트, 및 알콕사이드가 포함된다. 규소가 전구체 화합물에 존재할 경우, 규소에 실질적으로 리간드가 없는 것이 바람직하다. 다시 말해서, 리간드는 바람직하게는 오직 금속 또는 준금속과 결합되고, 규소와 결합되지 않는다.
- [0057] 또 다른 실시양태에서, 전구체 화합물은 본 명세서에서 고분자로 간주되는 금속-산화물 나노입자 또는 나노클러스터 형태일 수 있다. 이 실시양태에서, 전구체 화합물은 위에 기재된 동일한 일반식의 화합물이지만, 나노입자 형태이고, 카르복실산, 알콕사이드, 아세토아세탈, 및 펜탄디오네이트와 같은 펜던트 기를 추가로 포함한다.
- [0058] 실시양태에 관계 없이, 하드마스크 조성물은 금속-산화물 전구체 및 다른 성분을 용매 시스템에 용해 또는 분산시켜 형성된다. 위에서 논의한 바와 같이, 조성물은 단량체, 소중합체, 고분자, 또는 이들의 혼합을 포함할 수 있고, 바람직하게는 졸-겔 공정에 적절하다. 예를 들어, 졸(고분자)이 축합중합을 통하여 이미 제조된 다음 용매 시스템에 분산되거나 용해되어 조성물이 형성될 수 있다. 대안으로, 졸이 제조되고 유기금속 단량체와 함께 용매 시스템에 분산되거나 용해되어 하드마스크 조성물이 형성될 수 있다. 다른 양태에서, 조성물은 주로 단량체를 포함할 수 있다 (즉, 약 10중량% 미만의 고분자 또는 소중합체 화합물을 포함한다). 그러나, 아래에 논의하는 바와 같이, 코팅 및 베이킹 후, 조성물 모두가 바람직하게는 겔로 변이한다. 따라서, 단량체 하드마스크 조성물에서, 단량체는 열의 존재 및 임의선택적인 촉매의 첨가에서 금속 산화물로 직접 전환될 수 있다 ("온-웨이퍼 중합").
- [0059] 하드마스크 조성물 형성에 사용하기에 적절한 용매 시스템은 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르(PGME), 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 감마-부티로락톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, n-부틸 아세테이트, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택된 용매를 포함할 것이다. 바람직하게는, 용매 시스템은 약 90 약 220℃, 더욱 바람직하게는 약 90 내지 약 180℃의 끓는점을 가진다. 용매 시스템은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 50중량% 내지 약 99.7중량%, 바람직하게는 약 90중량% 내지 약 99.5중량%, 더욱 바람직하게는 약 95중량% 내지 약 99.5중량%의 수준으로 사용되어야 한다. 조성물 중 총 고형분은 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 바람직하게는 약 0.3% 내지 약 50%, 더욱 바람직하게는 약 0.3% 내지 약 10%, 더욱더 바람직하게는 약 0.5% 내지 약 5% 범위이다.
- [0060] 일부 실시양태에서, 하드마스크 조성물은 용매 시스템에 분산되거나 용해된 금속-산화물 전구체 및 임의선택적 규소-함유 화합물로 필수적으로 구성되고 (또는 완전히 구성되고), 다른 성분이 없다. 그러나, 다른 실시양태에서, 추가적인 고분자, 졸-겔 재료, 촉매, 발색단(광감쇄 모이어티), 가교제, 및 이들의 조합과 같은 추가적인 성분이 임의선택적으로 조성물에 포함될 수 있다. 바람직한 촉매는 사차 암모늄 염 및 포스포늄 염으로 이루어지는 군에서 선택된다. 존재할 경우, 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 0.01중량% 내지 약 2중량% 촉매, 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 1중량% 촉매, 더욱 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 0.5중량% 촉매를 포함한다.

- [0061] 조성물 또는 전구체 화합물에 포함될 수 있는 발색단에는 페닐, 비닐, 나프틸, 피리딜, 및 실릴로 이루어지는 군에서 선택된 모이어티가 포함된다. 그러한 실시양태에서, 발색단은 바람직하게는 규소-함유 단량체 또는 단량체 반복 단위에 첨가된다. 다시 말해서, 금속 또는 준금속 전구체 단량체 또는 반복 단위에는 바람직하게는 첨가된 발색단 또는 광감쇄 모이어티가 실질적으로 없다. 존재할 경우, 조성물은 바람직하게는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 10중량% 내지 약 60중량% 발색단, 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 50중량% 발색단, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 40중량% 발색단을 포함한다. 다른 실시양태에서, 조성물 또는 전구체 화합물에는 바람직하게는 첨가된 발색단 또는 광감쇄 모이어티가 실질적으로 없다 (즉, 전구체 화합물 또는 조성물의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 10중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 5중량% 미만의 첨가된 발색단 또는 광감쇄 모이어티).
- [0062] 추가적인 가교 작용제의 사용이 필요하지 않다는 점에서 본 발명이 뚜렷한 장점을 제공함이 인지될 것이다. 다시 말해서, 금속-산화물 전구체는 필요한 경화 및/또는 가교를 그 자체로 제공한다. 하드마스크 조성물은 바람직하게는 고형분의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 약 20중량% 미만의 가교 작용제, 더욱 바람직하게는 약 10중량% 미만의 가교 작용제, 더욱 바람직하게는 약 1중량% 미만의 가교 작용제를 포함하고, 더욱더 바람직하게는 가교 작용제가 실질적으로 없다. 용어 "가교 작용제(crosslinking agent)"는 본 명세서에서 "가교제(crosslinker)"와 상호교환적으로 사용되고, 아미노플라스트, 크레졸, 에폭사이드, 폴리올, 무수물, 글리시딜 에테르, 비닐 에테르, 멜라민, 글리코루릴, 벤조구아나민, 및 이들의 혼합을 포함한다.
- [0063] 본 발명의 방법 및 구조물
- [0064] 도 1(A)-1(G)는 멀티-레이어 스택의 형성 및 본 발명의 하드마스크 조성물을 사용하는 가공을 설명한다. 상기 방법에서, 표면(10a)을 가지는 기판(10)이 제공된다. 임의의 마이크로전자 기판이 본 발명에서 사용될 수 있다. 대표적인 기판(10)에는 규소, SiGe, SiO₂, Si₃N₄, SiON, 알루미늄, 텅스텐, 규화텅스텐, 비소화갈륨, 게르마늄, 탄탈륨, 질화탄탈륨, 산화, 블랙 다이아몬드, 인 또는 붕소 도핑된 유리, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 포함된다. 중간 레이어(12)는 도 1(A)에 나타나는 바와 같이 기판의 표면(10a)에 임의선택적으로 형성된다. 중간 레이어(12)는 임의의 공지 도포 방법에 의하여 형성될 수 있고, 한 바람직한 방법은 약 1,000 내지 약 3,000 rpm(바람직하게는 약 1,250 내지 약 1,750 rpm)의 속도에서 약 30 내지 약 120 초(바람직하게는 약 45 내지 약 75 초)의 시간 동안 조성물을 스핀-코팅하는 것이다. 적절한 중간 레이어에는 스핀-온 탄소 레이어, 비정질 탄소 레이어, 바닥 반사방지 코팅, 평탄화 레이어, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 것이 포함된다. 스핀-온 탄소 레이어가 사용될 경우, 중간 레이어(12)는 바람직하게는 약 100 nm 내지 약 500 nm, 더욱 바람직하게는 약 100 nm 내지 약 300 nm, 더욱더 바람직하게는 약 100 nm 내지 약 200 nm의 두께를 가진다. 어느 경우나 관계없이, 기판(10)은 평면 표면을 포함할 수 있거나, 토포그래피 (비아 홀, 컨택트 홀, 레이즈드 피처 등)를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 "토포그래피"는 기판 표면 내 또는 표면 상의 구조물의 높이 또는 깊이를 지칭한다.
- [0065] 하드마스크 조성물은 이후 도 1(B)에 나타나는 바와 같이 중간 레이어(12)가 존재할 경우 이에 도포되어 하드마스크 레이어(14)가 형성된다. 중간 레이어(12)가 사용되지 않을 경우, 하드마스크 조성물은 기판 표면(10a)에 직접 도포된다 (나타나지 않음). 하드마스크 레이어(14)는 임의의 공지 도포 방법에 의하여 형성될 수 있고, 한 바람직한 방법은 약 1,000 내지 약 3,000 rpm(바람직하게는 약 1,250 내지 약 1,750 rpm)의 속도에서 약 30 내지 약 120 초(바람직하게는 약 45 내지 약 75 초)의 시간 동안 조성물을 스핀-코팅하는 것이다. 하드마스크 조성물이 도포된 후, 바람직하게는 약 140℃ 내지 약 240℃, 더욱 바람직하게는 약 180℃ 내지 약 240℃의 온도로 약 30 초 내지 약 300 초(바람직하게는 약 30 초 내지 약 120 초)의 시간 동안 가열되어 경화된 하드마스크 레이어(14)가 형성된다. 대안으로, 하드마스크 조성물은 최소 약 205℃, 바람직하게는 약 205℃ 내지 약 240℃의 온도로 약 30 초 내지 약 300 초(바람직하게는 약 30 초 내지 약 120 초)의 시간 동안 가열되어 경화된 하드마스크 레이어(14)가 형성될 수 있다. 일부 실시양태에서, 하드마스크 조성물 중의 금속-산화물 전구체 화합물은 경화 동안 중합되어 금속 산화물 필름(14)을 형성할 (즉, "온-웨이퍼 중합") 단량체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 금속-산화물 전구체 화합물은 추가적인 가교 작용제 없이 가열 동안 자체-축합 및 가교하여 가교된 금속 산화물 레이어(14)를 형성하는 단량체 및 고분자를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 금속-산화물 전구체 화합물은 가열 동안 이들의 리간드를 통하여 자체-가교한다. 실시양태와 관계 없이, 베이킹 후 하드마스크 레이어(14)의 두께는 바람직하게는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 더욱 바람직하게는 약 15 nm 내지 약 75 nm, 더욱더 바람직하게는 약 15 nm 내지 약 60 nm이다.
- [0066] 규소 단량체를 포함하는 실시양태에서, 규소 단량체는 경화된 레이어의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으

로 약 20중량% 내지 약 90중량%, 바람직하게는 약 40중량% 내지 약 90중량%, 더욱 바람직하게는 약 50중량% 내지 약 90중량%의 수준으로 경화된 하드마스크 레이어(14)에 존재할 것이다. 다른 실시양태에서 규소가 조성물에 존재할 경우, 경화된 하드마스크 레이어(14) 중의 총 규소 함량은 경화된 레이어의 총 중량을 100중량%로 취한 것을 기준으로 바람직하게는 약 5중량% 내지 약 40중량%, 더욱 바람직하게는 약 5중량% 내지 약 35중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 5중량% 내지 약 30중량%이다.

[0067] 하드마스크 레이어(14)는 바람직하게는 빛 흡수 특성을 가진다. 구체적으로, 본 발명의 방법에서 사용된 하드마스크 레이어(14)는 바람직하게는 최소 약 0.1, 바람직하게는 약 0.15 내지 약 0.6, 더욱 바람직하게는 약 0.15 내지 약 0.4의 k 값(복소 굴절률의 허수 요소(소광계수)), 및 최소 약 1.5, 바람직하게는 약 1.5 내지 약 2, 더욱 바람직하게는 약 1.5 내지 약 1.8의 n 값(복소 굴절률의 실수 요소)을 가질 것이다. 이러한 값들은 약 500 nm 미만(예를 들어, 365 nm, 248 nm, 193 nm, 157 nm, 또는 13.5 nm)의 파장을 포함하는 광범한 파장에서 수득될 수 있다.

[0068] 유리하게도, 경화된 하드마스크 레이어(14)는 충분히 경화될 것이고 하드마스크 조성물을 형성하기 위하여 사용된 용매, 예컨대 PGMEA, PGME, 에틸 락테이트, 프로필렌 글리콜 n-프로필 에테르, 감마-부티로락톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, n-부틸 아세테이트, 및 이들의 혼합에 실질적으로 불용성일 것이다. 따라서, 박리 시험을 거칠 때, 경화된 하드마스크 레이어(14)는 약 5% 미만, 바람직하게는 약 1 % 미만, 더욱더 바람직하게는 약 0%의 박리 백분율을 가질 것이다. 박리 시험은 먼저 경화된 레이어의 다섯 군데의 장소에서 측정값의 평균을 구하여 두께를 결정하는 것을 포함한다. 이는 최초 평균 필름 두께이다. 그다음, 필름이 용매(예를 들어, 에틸 락테이트)로 약 30 초 동안 행구어지고, 이어서 약 500-3,000 rpm에서 약 20-60 초 동안 스핀 건조하여 용매가 제거된다. 두께가 타원편광법을 이용하여 웨이퍼 상의 다섯 군데의 지점에서 다시 측정되고, 이 측정값의 평균이 결정된다. 이는 평균 최종 필름 두께이다.

[0069] 박리의 양은 최초 및 최종 필름 두께 사이의 차이이다. 박리 백분율은:

$$\% \text{ 박리} = \left(\frac{\text{박리의 양}}{\text{최초 평균 필름 두께}} \right) \times 100$$

[0070]

[0071] 바람직하게는, 하드마스크 레이어(14)는 광민감성이 아니다. 다시 말해서, 레이어(14)는 복사(즉, 빛)에 대한 노출 동안 어떠한 물리적 또는 화학적 변화도 겪지 않는다. 하드마스크 레이어(14)가 수산화 테트라메틸 암모늄(TMAH) 및 수산화 포타슘(KOH)과 같은 수성 알칼라인 현상제에 실질적으로 불용성인 것이 바람직하다. 다시 말해서, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 습식 현상 가능하지 않고, 종래의 수성 현상제로써 제거될 수 없다. 더욱 바람직하게는, 약 5% 미만, 더욱 바람직하게는 약 2% 미만의 본 발명의 코팅이 수산화 테트라메틸 암모늄 또는 KOH 현상제와 같은 염기 현상제에 의하여 제거될 수 있다.

[0072] 이후 광민감성 조성물이 경화된 하드마스크 레이어(14)에 도포되어 이미징 레이어(16)가 형성될 수 있다. 결과적인 스택(18)이 도 1(B)에 나타난다. 이미징 레이어(16)는 이후 최소 약 90℃, 바람직하게는 약 90℃ 내지 약 130℃의 온도에서, 약 30 초 내지 약 120 초의 시간 동안 도포-후 베이킹된다. 적절한 이미징 조성물은 상용화되어 입수 가능한 포토레지스트(예를 들어, TarF Pi6-001, TOK, Kawasaki shi, Kanagawa (Japan); ARX3001, JSR Micro, Sunnyvale, CA; AM2073 J, JSR Micro), 또는 임의의 다른 광민감성 조성물을 포함한다. 본 발명의 하드마스크 레이어(14)는 훨씬 더 얇은 이미징 레이어(16)의 사용을 허가한다. 이미징 레이어(16)의 두께는 약 240 nm 미만, 바람직하게는 약 50 nm 내지 약 200 nm, 더욱 바람직하게는 약 70 nm 내지 약 130 nm이다.

[0073] 도 1(C)에 나타나는 바와 같이, 이미징 레이어(16)는 이후 적절한 파장의 빛에 대한 노출에 이어 노출된 레이어의 현상에 의하여 패터닝될 수 있다. 더욱 구체적으로, 이미징 레이어(16)는 이미징 레이어(16) 위에 위치된 마스크(20)를 사용하여 노출된다. 마스크(20)는 복사(hv)가 마스크(20)를 통과하고 이미징 레이어(16)에 접촉하는 것을 허가하도록 설계된 개방 영역(20a)을 가진다. 마스크(20)의 나머지 폐쇄 부분(20b)은 복사가 특정 영역에서 이미징 레이어(16)와 접촉하는 것을 방지하도록 설계된다. 당해 분야의 숙련가는 개방 영역(20a) 및 폐쇄 부분(20b)의 배열이 이미징 레이어(16)에 그리고 궁극적으로 기판(10)에 형성되도록 요망되는 패턴에 기반하여 설계됨을 쉽게 이해할 것이다. 비록 반사방지 레이어가 스택(18)에 존재할 수 있기는 하지만, 바람직한 실시양태에서, 중간 레이어(12)는 SOC 레이어를 포함하고, 스택(18)에는 반사방지 레이어가 없다. 다시 말해서, 이 실시양태에서, 하드마스크 레이어(14) 및 SOC 중간 레이어(12)가 유리하게도 노출 공정 동안 반사를 제어하기 위한 스택 내 반사방지 레이어에 대한 요구를 없앤다. 실시양태와 관계 없이, 노출 후, 이미징 레이어(16)는 바람직하게는 약 90℃ 내지 약 150℃, 더욱 바람직하게는 약 110℃ 내지 약 130℃의 온도에서, 약 30 초 내지 약 120

초의 시간 동안 노출-후 베이킹을 거친다.

[0074] 노출되면, 복사에 노출된 이미징 레이어(16)의 부분은 수성 현상제에 가용성이 된다. 도 1(D)에 나타나는 바와 같이, 상기 공정에 의하여 가용성으로 만들어진 이미징 레이어(16)의 노출된 부분이 이후 수성 현상제와 접촉하여 노출된 부분이 제거되고 이미징 레이어(16) 내에 요망되는 패턴(22)이 형성된다. 패턴(22)은 비아 홀, 트렌치, 라인, 스페이스 등일 수 있고, 이는 궁극적으로 식각 또는 이온 주입 공정을 이용하여 기판(10)에 전사될 것이다. 대안으로, 이미징 레이어(16)의 노출된 부분은 노출 공정 동안 불용성이 될 수 있고, 이 경우에, 제거 공정이 위에 기술된 것과 반대이다. 다시 말해서, 노출되지 않은 부분이 현상 동안 제거되어 패턴이 형성된다(나타나지 않음). 어느 실시양태에서나, 이미징 레이어(16)의 노출된 (또는 경우에 따라 노출되지 않은) 부분의 최소 약 95%가 바람직하게는 현상제에 의하여 제거될 것이고, 더욱 바람직하게는 최소 약 99%, 더욱더 바람직하게는 약 100%가 제거될 것이다. 적절한 현상제는 KOH 또는 TMAH와 같은 유기 또는 무기 알칼라인 용액이고, 바람직하게는 0.26N 이하의 농도의 TMAH의 수성 용액을 포함한다. 이러한 현상제들 중 일부는 상품명 PD523AD(WA, Moses Lake 소재의 Moses Lake Industries, Inc.로부터 입수 가능), MF-319(Massachusetts 소재의 Shipley로부터 입수 가능), MF-320(Shipley로부터 입수 가능), 및 NMD3(일본 소재의 TOK로부터 입수 가능)으로 상용화되어 있다.

[0075] 이후 도 1(E)에 나타나는 바와 같이 패턴(22)을 이미징 레이어(16)로부터 하드마스크 레이어(14)로 전사하기 위하여 식각 공정이 이용된다. 바람직하게는, RIE가 CF_4 , O_2 , HBr, Cl_2 , SF_6 , C_2F_6 , C_4F_8 , CO_2 , N_2 , H_2 , C_4H_8 , 또는 이들의 혼합의 반응성 이온 플라스마를 사용하여 패턴(22)을 전사하기 위하여 이용된다. 하드마스크 레이어(14)는 CF_4 가 식각제일 경우 바람직하게는 최소 약 60 Å/분, 더욱 바람직하게는 약 60 Å/분 내지 약 600 Å/분의 식각 속도를 가진다. 따라서, 이미징 레이어(예를 들어, 60-nm 포토레지스트)에 대한 하드마스크 레이어(14)의 식각 선택도는 CF_4 가 식각제로 사용될 경우 최소 약 1:1, 바람직하게는 최소 약 1:2, 더욱 바람직하게는 약 1:3 내지 약 1:6일 것이다. 하드마스크 레이어(14)는 이후 중간 레이어(12)가 존재할 경우 이에 또는 기판(10)에 패턴(22)을 식각하기 위하여 사용된다. 하드마스크 레이어(14)는 또한 중간 레이어(12)가 존재할 경우 이에 대하여 높은 식각 선택도를 가져야 한다. 유리하게는, 하드마스크 레이어(14)는 O_2 를 사용하는 식각에 저항성이고, O_2 가 식각제로 사용될 경우 바람직하게는 약 50 Å/분 미만, 더욱 바람직하게는 약 30 Å/분 미만, 더욱더 바람직하게는 약 20 Å/분 미만의 속도로 식각된다. 따라서, 중간 레이어(12)가 스핀-온 탄소일 경우, 중간 레이어(12)에 대한 하드마스크 레이어(14)의 식각 선택도는 O_2 가 식각제로 사용될 경우 최소 약 5, 바람직하게는 최소 약 10, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 50일 것이다.

[0076] 패턴(22)을 도 1(F)에 나타나는 바와 같이 중간 레이어(12)에, 또는 기판(10)에 (나타나지 않음) 전사한 후, 하드마스크 레이어(14)는 도 1(G)에 나타나는 바와 같이 완전히 경화되지 않았을 경우 알칼라인 수성 현상제를 사용하여, 또는 식각 또는 과식각에 의하여 세정될 수 있다. 중간 레이어(12)는 존재할 경우 이후 패턴(22)을 기판(10)에 전사하기 위하여 사용된다. 종래의 식각, 금속배선 등이 이후 소자 제조를 완료하기 위하여 패턴화된 스택(24)에 수행될 수 있다. 노출-현상 공정이 또한 다중 노출 공정이 요망될 경우 (나타나지 않음) 패턴화된 하드마스크 레이어(14)(도 1(E)에서 형성됨)에 인접하여 도포된 제2 이미징 레이어를 사용하여 반복될 수 있다.

[0077] 대안의 실시양태에서, ArF 액침 리소그래피(나타나지 않음)가 포토레지스트를 패턴화하기 위하여 사용될 수 있다. (종래의 리소그래피에서와 같이) 공기 대신, 복사가 노출 동안 통과하는 매질은 액체이다. 이미징 레이어(16)는 리소그래피 시스템의 광학 투사 요소(즉, 렌즈)을 통하여 복사에 노출되고, 침지 액체는 리소그래피 시스템의 광학 요소의 적어도 일부 및 구조물(즉, 스택(18))의 일부에 접촉한다. 더욱더 바람직하게는, 액체는 광학 요소가 액체에 침지되도록 시스템 중 마지막 광학 요소와 이미징 레이어(16) 사이의 공간을 채운다. 적절한 침지 액체는 바람직하게는 1 초과(바람직하게는 약 1 내지 약 2, 더욱 바람직하게는 약 1.3 내지 약 1.4)의 굴절률을 가지고, 물 (바람직하게는 정제수), 유기 용매, 및 이들의 혼합으로 이루어지는 군에서 선택된다. 담금 리소그래피 시스템이 당해 분야에 공지이고 Amphibian™ System(Rochester, NY)로부터 입수되는 Amphibian Interferometer를 포함한다.

[0078] 실시예

[0079] 다음의 실시예는 본 발명에 따른 방법을 제시한다. 그러나, 이러한 실시예들은 설명을 위하여 제공되고 실시예 중의 어느 것도 발명의 전체 범위에 대한 제한으로 받아들여서는 안됨을 이해해야 한다.

[0080] 실시예 1

[0081] 알루미늄/규소 졸-겔 하드마스크

[0082] 1. 고분자 합성

[0083] 고분자를 제조하기 위하여, 1.32 그램의 페닐 트리메톡시실란(Gelest; Morrisville, PA), 6.54 그램의 비닐 트리메톡시실란(Gelest), 14.06 그램의 메틸 트리메톡시실란(Gelest), 45.11 그램의 알루미늄 디이소프로폭사이드 에틸아세토아세테이트(Gelest로부터 입수한 IPA 중의 75% 고형분의 용액, PGMEA로써 40% 고형분으로 희석됨), 및 93.00 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)가 둥근 바닥 플라스크에 첨가되었다. 10 분에 걸쳐, 17.15 그램의 3N 아세트산 용액(17.6% 아세트산 및 82.4% 물)이 교반되며 플라스크에 천천히 첨가되었다. 둥근 바닥 플라스크에는 증류 헤드, 증류 컬럼, 및 수집 플라스크가 장착되었다. 이후 용액은 95℃에서 3 시간 동안 가열되었다.

[0084] 2. 하드마스크 제제

[0085] 하드마스크 제제는 12.03 그램의 상기 고분자 용액(~8.88% 고형분)을 6.36 그램의 PGMEA, 16.4 그램의 PGME, 및 0.89 그램의 PGME 중의 벤질트리에틸아미노 클로라이드(BTEAC)의 0.4% 용액과 혼합하여 중량으로 3.0%의 고형분 용액을 만들어 제조되었다. 하드마스크 제제는 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 240℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 975 Å 두께인 것으로 측정되었고, 캐스팅 용매에 불용성이었다 (즉, 캐스팅 용매를 사용하여 제거될 수 없었다). 광학 특성 및 필름의 식각 속도가 표 1에 나타난다. 비교를 위하여, 전통적인 규소 하드마스크 (OptiStack[®] HM710; Brewer Science Inc.)가 또한 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 205℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 930 Å 두께인 것으로 측정되었다. 규소 하드마스크 필름의 식각 속도가 또한 표 1에 나타난다.

표 1

	n-값 (193 nm)	k-값 (193 nm)	n-값 (248 nm)	k-값 (248 nm)	CF ₄ Å/분	O ₂ Å/분	Cl ₂ Å/분	HBr Å/분
알루미늄/규소 졸-겔 하드마스크	1.63	0.09	1.5	0	210	7.2	31.2	-102
규소 하드마스크	-	-	-	-	504	4.8	414	60

[0087] 3. 반사방지 코팅으로 사용되는 하드마스크

[0088] 앞에서 제조된 하드마스크 제제는 35 그램의 PGMEA 및 35.75 그램의 PGME로 더욱 희석되어 중량으로 1% 고형분 용액이 생성되었고 필름 두께가 350 Å로 감소되었다. 그다음, 300-mm 규소 웨이퍼가 상용화되어 입수 가능한 스핀-온-탄소 재료(Brewer Science OptiStack[®] SOC110D)로써 320 nm의 두께까지 스핀-코팅되고 205℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 이후 희석된 하드마스크 제제가 스핀-온-탄소 레이어에 스핀-코팅되고 240℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 마지막으로, 193-nm 포토레지스트(TOK TArF Pi6-001)가 하드마스크 레이어 위에 105 nm의 두께까지 스핀-코팅되고, 120℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 리소그래피 노출이 물을 침지 유체로 사용하여 ASML XT:1900i 스텝퍼(1.35 NA)를 이용하여 수행되었다. 이후 웨이퍼는 노출 후 110℃에서 60 초 동안 베이킹되고 TMAH로써 30 초 동안 퍼들링하여 현상되고, 물 행굼 및 스핀 건조가 이어졌다. 포토레지스트 내의 결과적인 40-nm 라인의 주사 전자 현미경 사진이 도 2에 나타난다.

[0089] 실시예 2

[0090] 티타늄/규소 졸-겔 하드마스크

[0091] 1. 고분자 합성

[0092] 이 실시예에서, 고분자는 1.21 그램의 페닐 트리메톡시실란(Gelest), 6.00 그램의 비닐 트리메톡시실란(Gelest), 11.01 그램의 메틸 트리메톡시실란(Gelest), 68.06 그램의 티타늄 디이소프로폭사이드 (비스 2,4-펜탄디온)(Gelest로부터 입수한 IPA 중의 75% 고형분의 용액, PGMEA로써 40 % 고형분까지 희석됨), 및 80.50 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)를 둥근 바닥 플라스크에 첨가하여 제조되었다. 10 분에 걸쳐, 17.08 그램의 3N 아세트산 용액(17.6% 아세트산 및 82.4% 물)이 교반되며 플라스크에 천천히 첨가되었다. 둥근 바닥 플라스크에는 증류 헤드, 증류 컬럼, 및 수집 플라스크가 장착되었다. 이후 용액은 95℃에서 4 시간 동안 가열되

었다.

2. 하드마스크 제제

하드마스크 제제는 6.01 그램의 상기 고분자 용액(9.06% 고형분)을 17.85 그램의 PGMEA, 및 12.39 그램의 PGME와 혼합하여 중량으로 1.5% 고형분 용액을 만들어 제조되었다. 하드마스크 제제는 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 240℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 398 Å 두께인 것으로 측정되었고 캐스팅 용매에 불용성이었다. 필름의 광학 특성 및 식각 속도가 표 2에 나타난다.

표 2

	n-값 (193 nm)	k-값 (193 nm)	n-값 (248 nm)	k-값 (248 nm)	CF ₄ Å/분	O ₂ Å/분	Cl ₂ Å/분	HBr Å/분
티타늄/규소 졸-겔 하드마스크	1.67	0.30	1.67	0.20	210	1.8	204	-54

3. 반사방지 코팅으로 사용되는 하드마스크

상기 제제는 2.81 그램의 PGMEA 및 2.81 그램의 PGME로 더욱 희석되어 고형분이 1.3중량%로 감소되고, 필름 두께가 350 Å로 감소되었다. 그다음, 300-mm 규소 웨이퍼가 우선 상용화되어 입수 가능한 스핀-온-탄소 재료(OptiStack® SOC110D; Brewer Science Inc.)로써 320 nm의 두께까지 스핀-코팅되고, 205℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 이후 희석된 하드마스크 제제가 스핀-온-탄소 레이어에 스핀-코팅되고 240℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 마지막으로, 193-nm 포토레지스트(TOK TArF Pi6-001)가 하드마스크 레이어의 위에 105 nm의 두께까지 스핀-코팅되고, 120℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 리소그래피-노출이 물을 침지 유체로 사용하여 ASML XT:1900i 스텝퍼(1.35 NA)를 이용하여 수행되었다. 이후 웨이퍼는 노출 후 110℃에서 60 초 동안 베이킹되고 TMAH로써 30 초 동안 퍼들링되어 현상되고, 물 행굼 및 스핀 건조가 이어졌다. 결과적인 45-nm 라인의 주사 전자 현미경 사진이 도 3에 나타난다.

실시예 3

티타늄/규소 졸-겔 하드마스크 2

1. 고분자 합성

이 절차에서, 제2 티타늄/규소 졸-겔 하드마스크가 제조되었다. 고분자를 합성하기 위하여, 21.11 그램의 메틸트리메톡시실란(Gelest), 32.40 그램의 티타늄 디이소프로폭사이드 (비스 2,4-펜탄디온)(IPA 중의 75% 고형분, Gelest), 및 117.50 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)가 둥근 바닥 플라스크에 첨가되었다. 10 분에 걸쳐, 5.75 그램의 3N 아세트산 용액(17.6% 아세트산 및 82.4% 물)이 교반되며 플라스크에 천천히 첨가되었다. 둥근 바닥 플라스크에는 증류 헤드, 증류 컬럼, 및 수집 플라스크가 장착되었고, 용액은 95℃에서 4 시간 동안 가열되었다.

2. 하드마스크 제제

하드마스크 제제는 6.00 그램의 상기 고분자 용액(9.56% 고형분)을 with 19.03 그램의 PGMEA, 3.05 그램의 PGME, 및 0.72 그램의 PGME 중의 벤질트리에틸아미노 클로라이드(BTEAC)의 0.4% 용액과 혼합하여 중량으로 2.0% 고형분 용액을 만들어 제조되었다. 하드마스크 제제는 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 240℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 572 Å 두께인 것으로 측정되었고 캐스팅 용매에 불용성이었다. 필름의 광학 상수가 표 3에 나타난다.

표 3

	n-값 (193 nm)	k-값 (193 nm)	n-값 (248 nm)	k-값 (248 nm)
티타늄/규소 졸-겔 하드마스크 2	1.55	0.14	1.57	0.11

[0105] 실시예 4

[0106] 티타늄/규소 졸-겔 하드마스크 3

[0107] 1. 고분자 합성

[0108] 이 절차에서, 제3 티타늄/규소 졸-겔 하드마스크 제제가 제조되었다. 고분자를 합성하기 위하여, 6.89 그램의 트리에톡시실란(Gelest), 16.62 그램의 메틸 트리에톡시실란(Gelest), 32.30 그램의 티타늄 디이소프로폭사이드 (비스 2,4-펜탄디온)(IPA 중의 75% 고형분, Gelest), 및 80.50 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)가 둥근 바닥 플라스크에 첨가되었다. 10 분에 걸쳐, 11.18 그램의 3N 아세트산 용액(17.6% 아세트산 및 82.4% 물)이 교반되며 플라스크에 천천히 첨가되었다. 이후 둥근 바닥 플라스크에는 증류 헤드, 증류 컬럼, 및 수집 플라스크가 장착되었다. 용액은 92.5℃에서 4 시간 동안 가열되었다. 이후 플라스크가 병에 비워졌고, 이후 90.0 그램의 PGMEA로 행구어졌으며, 이 또한 병에 첨가되었다. 최종 용액은 6.81 % 고형분 함량을 가졌다.

[0109] 2. 하드마스크 제제

[0110] 하드마스크 제제는 위에서 제조된 8.00 그램의 고분자 용액을 14.93 그램의 PGMEA, 3.76 그램의 PGME, 및 0.68 그램의 PGME 중의 벤질트리에틸아미노 클로라이드(BTEAC)의 0.4% 용액과 혼합하여 중량으로 2.0% 고형분 용액을 만들어 제조되었다. 하드마스크 제제는 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 240℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 648Å 두께인 것으로 측정되었고 캐스팅 용매에 불용성이었다. 필름의 광학 상수가 표 4에 나타난다.

표 4

	n-값 (193 nm)	k-값 (193 nm)	n-값 (248 nm)	k-값 (248 nm)
티타늄/규소 졸-겔 하드마스크 3	1.55	0.17	1.58	0.15

[0112] 실시예 5

[0113] 티타늄/지르코늄 나노입자 하드마스크

[0114] 1. 나노클러스터 합성

[0115] 이 절차에서, 나노클러스터를 포함하는 하드마스크 제제가 제조되었다. 우선, 1.94 그램의 티타늄 n-부톡사이드, 97%(Gelest)가 둥근 바닥 플라스크에 첨가되었고, 2.71 그램의 지르코늄 n-부톡사이드(부틸 알코올 중의 80% 용액; Gelest)가 이어졌다. 그다음, 4.17 그램의 메타크릴산의 용액, 99%(Sigma-Aldrich)가 혼합물에 첨가되고 실온에서 보관되었다. 1 주 후, 합성된 나노클러스터가 모액을 디캔팅하고, 이어서 진공하에 실온에서 24 시간 동안 건조하여 분리되었다.

[0116] 2. 하드마스크 제제

[0117] 하드마스크 제제는 앞에서 제조된 1.12 그램의 건조된 나노클러스터를 18.93 그램의 PGME와 혼합하여 중량으로 5.6% 고형분 용액을 만들어 제조되었다. 하드마스크 제제는 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 205℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 745 Å 두께인 것으로 측정되었고 캐스팅 용매에 불용성이었다. 필름의 광학 상수 및 식각 속도가 표 5에 나타난다.

표 5

	n-값 (193 nm)	k-값 (193 nm)	n-값 (248 nm)	k-값 (248 nm)	CF ₄ Å/분	O ₂ Å/분
티타늄/지르코늄 나노입자 하드마스크	1.65	0.34	1.91	0.25	146	26.8

[0119] 실시예 6

[0120] 하프늄 나노입자 하드마스크

[0121] 1. 나노클러스터 합성

[0122] 이 절차에서, 나노클러스터를 포함하는 제2 하드마스크 제제가 제조되었다. 우선, 1.5834 그램의 하프늄 n-부톡사이드, 95%(Gelest)가 플라스크에 첨가되었고, 1.610 그램의 메타크릴산의 99중량%의 용액(Sigma-Aldrich)이 이어서 첨가되었다. 이후 혼합물이 실온에서 1 주 동안 보관되었다. 그다음, 합성된 나노클러스터가 모액을 디캐팅하고, 이어서 진공하계 실온에서 24 시간 동안 건조하여 분리되었다.

[0123] 2. 하드마스크 제제

[0124] 하드마스크 제제는 앞에서 제조된 0.314 그램의 건조된 나노클러스터를 19.69 그램의 PGME와 혼합하여 중량으로 1.57% 고형분 용액을 만들어 제조되었다. 하드마스크 제제는 1,500 rpm에서 60 초 동안 4-인치 규소 웨이퍼에 스핀-코팅되고, 이어서 205℃에서 60 초 동안 핫플레이트에서 베이킹되었다. 결과적인 경화된 필름은 타원편광법에 의하여 170 Å 두께인 것으로 측정되었고 캐스팅 용매에 불용성이었다. 필름의 광학 상수 및 식각 속도가 표 6에 나타난다.

표 6

	n-값 (193 nm)	k-값 (193 nm)	n-값 (248 nm)	k-값 (248 nm)	CF ₄ Å/분	O ₂ Å/분
하프늄 나노입자 하드마스크	1.67	0.3	1.8	-	120	38

[0126] 실시예 7

[0127] 티타늄/규소 하드마스크 단량체/고분자 배합물

[0128] 이 절차에서, 티타늄/규소 하드마스크는 19.95 그램의 폴리(비닐트리메톡시실란) (PGMEA 중의 15% 고형분, 당사에서 제제화됨), 4.24 그램의 티타늄 IV 비스(에틸아세토아세테이트) 디이소프로폭사이드(10 mmol, Gelest, Morrisville, PA), 및 19.44 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc., Castroville, CA)를 플라스크에 첨가하여 제제화되었다. 이후 용액은 16 시간 동안 교반되어 하드마스크 제제가 산출되었다. 제제는 1,500 rpm에서 규소 기판에 스핀-코팅된 다음 205℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. ArF 포토레지스트(TaRF Pi6001; TOK로부터 입수)가 1,500 rpm에서 하드마스크 레이어의 위에 스핀-코팅되고, 이어서 120℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 이후 스택이 노출되고, 110℃에서 60 초 동안의 PEB가 이어지고 TMAH로써 30 초 동안 퍼들링하여 현상되고, 물 행균 및 스핀 건조가 이어졌다.

[0129] 실시예 8

[0130] 티타늄/규소 하드마스크 단량체/고분자 배합물 2

[0131] 이 절차에서, 티타늄/규소 하드마스크 제제는 20.37 그램의 폴리(비닐트리메톡시실란) (PGMEA 중의 15% 고형분), 4.07 그램의 티타늄 디이소프로폭사이드 (비스-2,4-펜탄디오네이트) (이소프로판올(IPA) 중의 75% 고형분, Gelest), 및 75.56 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)를 플라스크에 첨가하여 제조되었다. 용액은 16 시간 동안 교반되어 하드마스크 제제가 산출되었다. 결과적인 제제는 1,500 rpm에서 규소 기판에 스핀-코팅된 다음 205℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. ArF 포토레지스트(TaRF Pi6001; TOK로부터 입수)가 1,500 rpm에서 하드마스크 레이어의 위에 스핀-코팅되고, 이어서 120℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 이후 필름 스택이 노출되고, 110℃에서 60 초 동안 PEB를 거치고 TMAH로써 30 초 동안 현상되고, 물 행균 및 스핀 건조가 이어졌다.

[0132] 실시예 9

[0133] 지르코늄/규소 하드마스크 단량체/고분자 배합물

[0134] 이 절차에서, 지르코늄/규소 하드마스크 제제는 2.67 그램의 폴리(비닐트리메톡시실란) (PGMEA 중의 15% 고형분), 0.67 그램의 지르코늄 디-n-부톡사이드 (비스-2,4-펜탄디오네이트) (n-부탄올 중의 60% 고형분, Gelest), 및 11.67 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)를 플라스크에 첨가하여 제조되었다. 용액은 16 시간 동안 교반되어 하드마스크 제제가 산출되었다. 결과적인 제제는 1,500 rpm에서 규소 기판에 스핀-코팅된 다음 205℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. ArF 포토레지스트(TaRF Pi6001; TOK로부터 입수)가 1,500 rpm에서

하드마스크 레이어의 위에 스핀-코팅되고, 이어서 120℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 이후 필름 스택이 노출되고, 110℃에서 60 초 동안 PEB를 거치고 TMAH로써 30 초 동안 퍼들링하여 현상되고, 물 행굼 및 스핀 건조가 이어졌다.

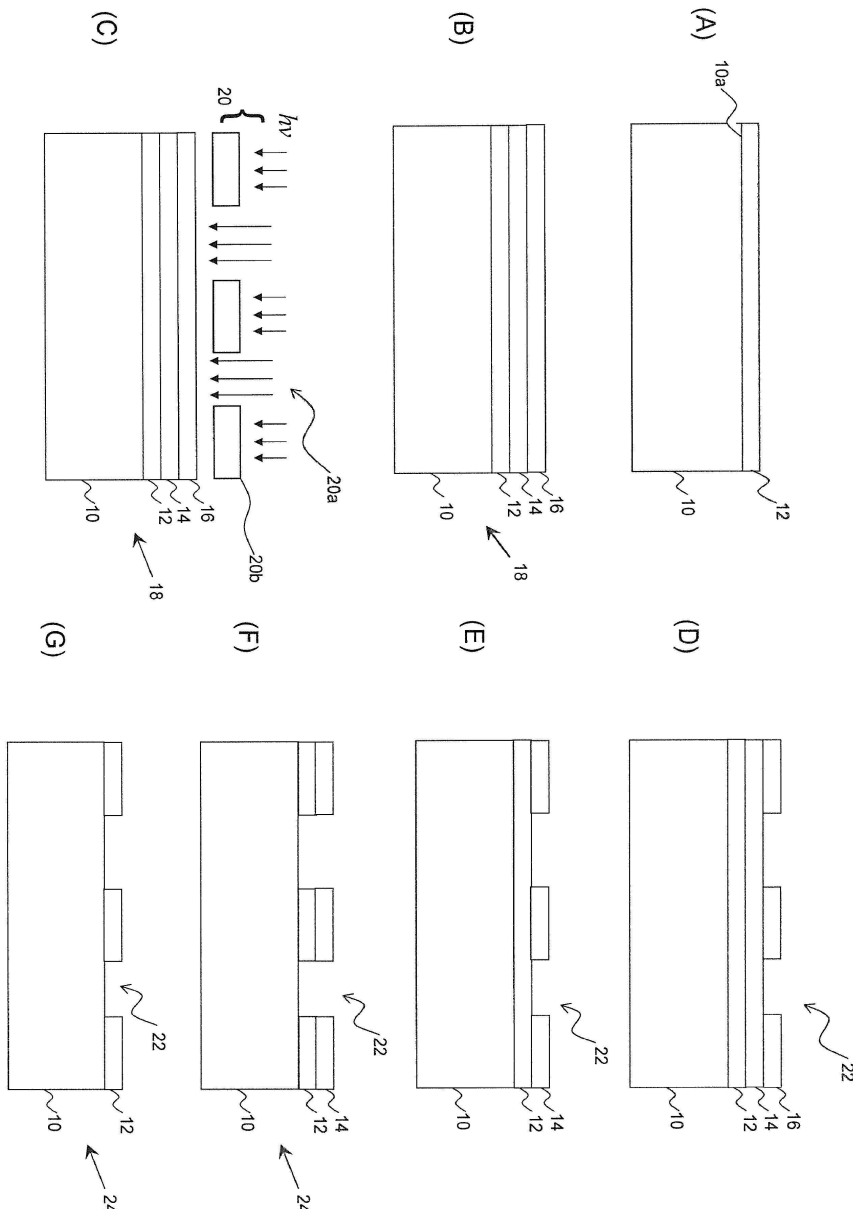
[0135] 실시예 10

[0136] 하프늄/규소 하드마스크 단량체/고분자 배합물

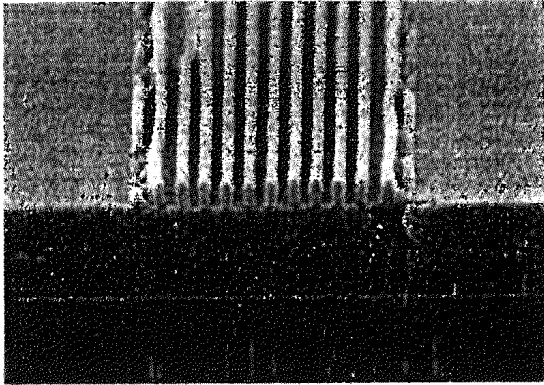
[0137] 이 절차에서, 하프늄/규소 하드마스크 제제는 2.67 그램의 폴리(비닐트리메톡시실란) (PGMEA 중의 15% 고형분), 0.80 그램의 하프늄 디-n-부톡사이드 (비스-2,4-펜탄디오네이트) (톨루엔/n-부탄올 중의 50% 고형분, Gelest), 및 12.53 그램의 PGMEA(Ultra Pure Solutions, Inc.)를 플라스크에 첨가하여 제조되었다. 이후 용액은 16 시간 동안 교반되었다. 결과적인 제제는 1,500 rpm에서 규소 기판에 스핀-코팅된 다음 205℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. ArF 포토레지스트(TArF Pi6001; TOK로부터 입수)가 1,500 rpm에서 하드마스크 레이어의 위에 스핀-코팅되고, 이어서 120℃에서 60 초 동안 베이킹되었다. 이후 필름 스택이 노출되고, 110℃에서 60 초 동안 PEB를 거치고 TMAH로써 30 초 동안 퍼들링하여 현상되고, 물 행굼 및 스핀 건조가 이어졌다.

도면

도면1



도면2



도면3

