



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월11일

(11) 등록번호 10-1939998

(24) 등록일자 2019년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/00* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/038 (2013.01)
G03F 7/0002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0091743
(22) 출원일자 2017년07월19일
심사청구일자 2017년07월20일
(65) 공개번호 10-2018-0013729
(43) 공개일자 2018년02월07일
(30) 우선권주장
15/224,503 2016년07월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160016648 A
KR1020150034633 A
KR1020130050874 A
KR1020140024256 A

(73) 특허권자
롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
진 옥, 성
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
밍키, 리
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 패턴 처리 방법

(57) 요약

패턴 처리 방법은 (a) 기판의 표면 상에 패턴화된 피처를 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 패턴 처리 조성물을 상기 패턴화된 피처에 도포하는 단계로서, 상기 패턴 처리 조성물은 상기 블록 코폴리머 및 유기 용매를 포함하고, 상기 블록 코폴리머는 (i) 4-비닐-피리딘으로 형성된 제1 단위를 포함하는 제1 블록, 및 (ii) 비닐 방향족 모노머로 형성된 제1 단위를 포함하는 제2 블록을 포함하는, 상기 도포하는 단계; 및 (c) 상기 기판으로부터 잔류 패턴 수축 조성물을 제거하고, 패턴화된 피처의 표면 상에 상기 블록 코폴리머의 코팅을 남기고, 이에 의해 패턴 처리 조성물의 코팅 전에 패턴화된 피처의 패턴 공간과 비교하여 감소된 패턴 공간을 제공하는 단계를 포함한다. 이 방법은 고해상도 패턴을 제공하기 위한 반도체 디바이스 제조에 특별한 적용가능성을 발견한다.

(52) CPC특허분류

G03F 7/004 (2013.01)

(72) 발명자

종 근, 박

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

조슈아, 에이. 케이트즈

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

비폴, 자인

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

춘이, 우

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

필립, 디. 휴스타드

미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

명세서

청구범위

청구항 1

패턴 처리 방법으로서,

- (a) 기판의 표면 상에 패턴화된 피처를 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계;
- (b) 패턴 처리 조성물을 상기 패턴화된 피처에 도포하는 단계로서, 상기 패턴 처리 조성물은 블록 코폴리머 및 유기 용매를 포함하고, 상기 블록 코폴리머는 (i) 4-비닐-피리딘으로 형성된 제1 단위를 포함하는 제1 블록, 및 (ii) 비닐 방향족 모노머로 형성된 제1 단위를 포함하는 제2 블록을 포함하는, 상기 도포하는 단계; 및
- (c) 상기 (b)단계에서 패턴화된 피처에 도포되었으나 그 패턴화된 피처에 부착되지 않고 잔류하는 패턴 처리 조성물을 상기 기판으로부터 제거하고, 상기 패턴화된 피처의 표면 상에 상기 블록 코폴리머의 코팅을 남기고, 이에 의해 상기 패턴 처리 조성물의 코팅 전에 상기 패턴화된 피처의 패턴 공간과 비교하여 감소된 패턴 공간을 제공하는 단계를 포함하는, 패턴 처리 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 패턴화된 피처는 포토레지스트 패턴인, 패턴 처리 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴은 하기 단계들을 포함하는 네가티브 톤 현상 공정에 의해 형성되는, 패턴 처리 방법:

- (a1) 상기 반도체 기판 상에 포토레지스트 조성물의 층을 도포하는 단계로서, 상기 포토레지스트 조성물은 산 절단가능 이탈기를 포함하며, 상기 절단은 산기 및/또는 알코올기를 형성하는 수지; 광산 발생기; 및 용매를 포함하는, 상기 도포하는 단계;
- (a2) 상기 포토레지스트 층을 패턴닝된 포토마스크를 통해 활성화 방사선에 노광시키는 단계;
- (a3) 상기 포토레지스트 층을 가열하는 단계로서, 상기 산 발생기에 의해 생성된 산은 상기 산 절단가능 이탈기를 절단시켜, 상기 산기 및/또는 알코올기를 형성하는, 상기 가열하는 단계; 및
- (a4) 노광된 상기 포토레지스트 조성물층을 유기 용매 현상액으로 현상시켜 산기 및/또는 알코올기를 포함하는 네가티브 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비닐 방향족 모노머는 하기의 일반식(I)을 포함하는, 패턴 처리 방법:



식 중, R₁은 수소 및 C1 내지 C3 알킬 또는 할로알킬로부터 선택되고; Ar₁은 -O-, -S-, -C(O)O- 및 -OC(O)-로부터 선택된 1개 이상의 연결 모이어티를 임의로 포함하는 임의로 치환된 아릴기로부터 선택된다.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 비닐 방향족 모노머는 스티렌인, 패턴 처리 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 블록 코폴리머는 폴리(4-비닐피리딘)-*b*-폴리스티렌인, 패턴 처리 방법.

청구항 7

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비닐 방향족 모노머는 융합된 방향족 고리를 포함하는, 패턴 처리 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 블록의 모든 반복 단위는 4-비닐피리딘으로 형성되는, 패턴 처리 방법.

청구항 9

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 블록은 상기 제1 단위의 상기 비닐 방향족 모노머와는 상이한 모노머로 형성된 제2 단위를 추가로 포함하는, 패턴 처리 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 코폴리머는 비닐 방향족 모노머로 형성된 단위를 포함하는 제3 블록을 추가로 포함하는, 패턴 처리 방법.

청구항 11

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 패턴 처리 조성물은 상기 블록 코폴리머와는 상이한 제2 폴리머를 추가로 포함하는, 패턴 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 디바이스의 제조에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 패턴 처리를 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다. 상기 방법 및 조성물은 미세 패턴의 형성을 위한 네가티브 톤 현상(NTD) 수축 공정 중 반도체 소자의 제조에서의 특정 용도를 발견한다.

배경 기술

[0002] 반도체 제조 산업에서, 포토레지스트 물질은 이미지를 하나 이상의 기저층, 예컨대 반도체 기판 위에 배치된, 금속, 반도체 및 유전체 층, 뿐만 아니라 기판 자체에 전사하는데 사용된다. 반도체 소자의 집적도를 증가시키고 나노미터 범위의 치수를 갖는 구조의 형성을 허용하기 위해, 높은-분해 능력을 갖는 포토레지스트 및 포토리소그래피 처리 도구가 개발되었고 계속 개발될 것이다.

[0003] 포지티브-톤 화학적으로 증폭된 포토레지스트는 통상적으로 포지티브 톤 현상(PTD) 공정을 사용하는 높은-분해 처리에 사용된다. PTD 공정에서, 포토레지스트 층의 노광된 영역은 현상액, 전형적으로 수성 알칼리성 현상액에 가용성이고, 기판 표면으로부터 제거되며, 반면에 현상액 중 불용성인 미노광 영역은 현상 후 포지티브 이미지를 형성한 채 남아있다. 리소그래픽 성능을 향상시키기 위해, 액침 리소그래피 도구는 영상화 디바이스, 예를 들면, KrF 또는 ArF 광원을 갖는 스캐너의 렌즈의 개구수(NA)를 효과적으로 증가시키도록 개발되었다. 이것은 영상화 디바이스의 최종 표면과 반도체 웨이퍼의 상면 사이에 상대적으로 높은 굴절률 유체(즉, 침액)를 사용하여 달성된다.

[0004] 물질 및 처리 관점 둘 다에서 포지티브 톤 현상에 의해 달성된 것을 넘어서 실제적인 분해를 확장하려는 노력이 상당히 이루어졌다. 하나의 그와 같은 예는 네가티브 톤 현상(NTD) 공정이다. NTD 공정은 중요한 암시야 층을 인쇄하기 위해 명시야 마스크를 사용하여 수득된 우수한 영상화 품질을 이용함으로써 표준 포지티브 톤 영상화 와 비교하여 향상된 분해 및 공정 윈도우를 가능하게 한다. NTD 레지스트는 전형적으로 산-불안정한(또한, 본 명세서에서 일명 산-절단가능)기를 갖는 수지 및 광산 발생제를 사용한다. 화학선 방사선으로의 노광은 광산 발생제가 산을 형성하게 하고, 노광 후 베이킹 동안, 노광된 영역에서 극성 전환을 일으키는 산-불안정한 기의 절단을 유발한다. 그 결과, 레지스트의 노광된 영역 및 미노광 영역 사이에 용해도 특성의 차이가 생성되며 이로써, 레지스트의 미노광 영역은 유기 용매 현상액에 의해 제거되고 불용성 노광된 영역에 의해 생성된 패턴이 이후에 남을 수 있다.

- [0005] 전형적으로 표준 레지스트 패터닝 기술에 의해 수득된 것들을 넘어서 분해 능력을 추가로 확장시키기 위해, 패턴 수축을 위한 다양한 공정이 제안되었다. 이들 공정은 간격, 예를 들면, 인접한 라인들 사이의 간격 또는 트렌치 또는 홀 패턴 내의 간격을 감소(즉, 축소)시키도록 레지스트 패턴 측면의 효과적인 두께를 증가시키는 것을 수반한다. 이런 식으로, 패턴으로 형성된 트렌치 및 컨택 홀과 같은 피쳐(feature)는 더 작게 제조될 수 있다. 공지된 축소 기술은, 예를 들면, 화학적 기상 증착(CVD) 어시스트, 산 확산 레지스트 성장, 열류 및 폴리머 블렌드 자가-조립을 포함한다.
- [0006] CVD 어시스트 수축 공정(참조: K. Oyama 등, "The enhanced photoresist shrink process technique toward 22nm node", *Proc. SPIE* 7972, Advances in Resist Materials and Processing Technology XXVIII, 79722Q (2011))은, 예를 들면, 컨택 홀(contact hole), 라인/공간 또는 트렌치(trench) 패턴을 포함하는 포토레지스트 패턴 위에 형성된 CVD-침착된 층을 사용한다. CVD 물질은 다시 에칭되어 레지스트 패턴의 측면 위에 상기 물질을 남긴다. 이것은 레지스트 패턴의 효과적인 측면 치수를 증가시켜 에칭될 기저층을 노출시키는 개방 부위를 감소시킨다. CVD 어시스트 수축 기술은 고비용의 에칭 도구 및 CVD의 사용을 필요로 하며 공정을 더욱 복잡하게 하며 공정 처리량에 있어서 불리하다.
- [0007] RELACS 공정으로도 지칭되는 산 확산 레지스트 성장 공정(참조: L. Peters, "Resists Join the Sub- λ Revolution", *Semiconductor International*, 1999. 9)에서, 산-축매된 가교결합성 물질은 PTD-발생된 레지스트 패턴화된 표면 위에 코팅된다. 상기 물질의 가교결합은 베이킹 단계 동안 가교결합성 물질로 확산되는 레지스트 패턴에 존재하는 산 성분에 의해 촉매된다. 가교결합은 산 확산 영역에서 레지스트 패턴 부근에 있는 물질에서 발생하여 패턴의 측면 위에 코팅을 형성하고, 그렇게 함으로써 패턴의 개방 부위의 측면 치수를 감소시킨다. 이 공정은 전형적으로 등밀도(iso-dense) 바이어스(IDB)를 겪으며, 여기서 레지스트 패턴 위의 가교결합된 층의 성장은 인접한 레지스트 패턴들의 밀도(이들 사이의 간격)에 따라 다이 표면 전체에 걸쳐 불균질하게 발생한다. 그 결과, 동일한 특징에 대한 "수축"의 정도가 다이 전체에 걸쳐서 패턴 밀도에 따라 달라질 수 있다. 이것은 동일한 디바이스인 것으로 의도된 것에 대해 다이 전체에 걸쳐서 패턴링 결함 및 전기적 특성의 변화를 야기할 수 있다.
- [0008] 폴리머 블렌드 자가-조립(참조: Y. Namie 등, "Polymer blends for directed self-assembly", *Proc. SPIE* 8680, Alternative Lithographic Technologies V, 86801M (2013))은 포토레지스트 패턴 위에 친수성 및 소수성 폴리머의 불혼화성 블렌드를 함유하는 조성물을 코팅하는 것을 수반한다. 이어서 상기 조성물은 어닐링되고, 폴리머를 상 분리시키며, 여기서 친수성 폴리머는 우선적으로 레지스트 패턴 측면에 격리되고 소수성 폴리머는 레지스트 패턴 측면들 사이에서 나머지 용적을 채운다. 다음에, 소수성 폴리머를 용매 현상으로 제거하여 레지스트 패턴 측면 위에 친수성 폴리머를 남게 한다. 폴리머 블렌드 자가-조립은 근접 및 사이즈 효과를 겪는 것으로 밝혀졌다. 수축 비가 2개의 폴리머의 용적 비에 의해 결정되기 때문에, 모든 피쳐는 동일한 절대적인 양이라기 보다는 동일한 상대 백분율까지 수축한다. 이것은 산 확산 레지스트 성장 기술에 대해 기재된 문제와 동일한 문제를 야기할 수 있다.
- [0009] 블록 코폴리머가 NTD-생성된 포토레지스트 패턴에 그래프트된 폴리머 그래프팅 NTD-수축 공정은 예를 들면, 미국 공개특허 2016-0033869 A1에 개시되어 있다.
- [0010] 최신 기술과 관련된 하나 이상의 문제를 다루고 전자 디바이스 제작에 미세한 패턴을 형성을 허용하는 개선된 패턴 처리 방법 및 패턴 처리 조성물에 대한 당업계의 지속적인 요구가 있다.

발명의 내용

- [0011] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 패턴 처리 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 표면 상에 패턴화된 피쳐(patterned feature)를 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 패턴화된 피쳐에 패턴 처리 조성물을 도포하는 단계로서, 상기 패턴 처리 조성물은 블록 코폴리머 및 유기 용매를 포함하며, 상기 블록 코폴리머 (i) 4-비닐-피리딘으로 형성된 제1 단위를 포함하는 제1 블록, 및 (ii) 비닐 방향족 모노머로 형성된 제1 단위를 포함하는 제2 블록을 포함하는, 상기 도포하는 단계; 및 (c) 기판으로부터 잔류 패턴 수축 조성물을 제거하고, 패턴화된 피쳐의 표면 상에 블록 코폴리머의 코팅을 남기고, 이에 따라 패턴 처리 조성물의 코팅 전에 패턴화된 피쳐의 패턴 공간과 비교하여 감소된 패턴 공간을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0012] 본 발명에 기재된 방법에 의해 형성된 패턴 처리 조성물, 코팅된 기판 및 전자 디바이스가 또한 제공된다. 본 발명은 고해상도 패턴을 제공하기 위한 반도체 디바이스 제조에 특별한 적용가능성을 발견한다.
- [0013] 본 명세서에서 사용된 용어는 단지 특정 구현예를 설명하기 위한 목적으로 본 발명을 제한하고자 의도되지 않는

다. 단수 형태는 문맥상 다르게 나타나지 않는 한, 단수 및 복수 형태를 포함한다.

[0014] "임의로 치환된" 다양한 물질 및 기는 1개 이상의 이용가능한 위치에서 적합하게 치환될 수 있다. 달리 명시된 경우를 제외하고, "치환된"은 할로젠(즉, F, Cl, Br, I), 하이드록실, 아미노, 티올, 카르복실, 카르복실레이트, 에스테르, 에테르, 아미드, 니트릴, 설파이드, 디설파이드, 니트로, C1 내지 C18 알킬, C1 내지 C18 알케닐(노르보르네닐 포함), C1 내지 C18 알콕시, C2 내지 C18 알켄옥실(비닐 에테르 포함), C4 내지 C18 아릴, C6 내지 C18 아릴옥실, C7 내지 C18 알킬아릴, 또는 C7 내지 C18 알킬아릴옥실과 같은 적어도 하나의 치환기를 포함하고, 임의로 1개 이상의 헤테로원자를 포함하는 것을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

[0015] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "알킬"은 선형, 분지형, 및 환형기의 2-웨이(two-way) 및 3-웨이(three-way) 조합을 결합하는 선형 알킬, 분지형 알킬, 환형(단환 또는 다환) 알킬, 및 알킬기를 포함한다. 폴리머 구조에 사용된 머리 글자 "b" 및 "r"은 각각 블록 및 랜덤 폴리머를 지칭한다.

도면의 간단한 설명

[0016] 본 발명은 하기 도면에 참고하여 설명될 것이며, 유사한 도면 부호는 유사한 특징을 나타내며, 여기서:

도 1a 내지 1f는 본 발명에 따른 패턴 처리 방법을 위한 공정 흐름도이고;

도 2는 본 발명에 따른 패턴 처리 조성물로의 처리 전후 포토레지스트 패턴에 대한 선량(dose)의 함수로서의 CD의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] **패턴 처리 조성물**

[0018] 본 발명의 패턴 처리 조성물은 블록 코폴리머 및 유기 용매를 포함하며, 1개 이상의 추가의 임의의 성분을 포함할 수 있다. 블록 코폴리머는 제1 블록 및 제2 블록을 포함한다. 제1 블록은 4-비닐-피리딘으로 형성된 제1 단위를 포함하고, (ii) 제2 블록은 비닐 방향족 모노머로 형성된 제1 단위를 포함한다. 조성물은 패턴, 예를 들면, NTD-형성된 포토레지스트 패턴 예컨대 컨택 홀(contact hole), 트렌치(trench) 또는 라인 및 공간 패턴 위에 코팅될 때, 패턴 처리 조성물의 코팅 이전에 패턴화된 피처의 패턴 공간과 비교하여 감소된 패턴 공간을 허용한다. 적합한 패턴 처리 조성물은 근접 바이어스(proximity bias)가 거의 없거나 전혀 없는 수축 패턴을 허용할 수 있다. 패턴 처리 조성물은 스핀-공정 도구를 사용하여 코팅될 수 있으며, 이로써, 공정이 간소화되고, 포토레지스트 패턴링 공정과의 통합이 용이하다.

[0019] 블록 코폴리머는 전형적으로 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 모노머로 형성된 단위로 구성된다. 바람직한 그와 같은 모노머는 에틸렌성 불포화 중합성 기 예컨대 비닐, 예를 들면, (C1 내지 C3 알킬)아크릴레이트 및 비닐 방향족 모노머로부터 독립적으로 선택된다.

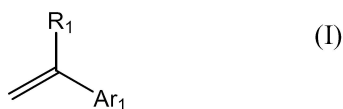
[0020] 패턴 처리 조성물에 적합한 블록 코폴리머는 2개 이상의 블록, 예를 들면, 2, 3, 4개 또는 그 이상의 블록을 포함할 수 있다. 코폴리머를 구성하는 1개 이상의 블록은 예를 들면, 선형 블록, 분지형 블록, 스타 블록, 수지상 블록, 및 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 전형적으로, 블록 코폴리머는 선형 코폴리머이고, 여기서 코폴리머의 각각의 블록은 선형이다. 코폴리머의 블록은 예를 들면, 단독중합체로서 또는 2개 이상의 상이한 단위, 예를 들면 2, 3, 4개 또는 그 이상의 상이한 단위를 함유하는 코폴리머로서 형성될 수 있다. 블록 코폴리머는 할로젠-함유 기, 예를 들면, 결합된 불소 원자 및 플루오로알킬기가 임의로 없을 수 있다. 적합한 패턴 처리 조성물에는 또한 산 절단가능 이탈기, 예를 들면, 3차 알킬 에스테르기, 및/또는 플루오로알킬기에서 선택적으로 없을 수 있다.

[0021] 블록 코폴리머는 NTD-형성된 포토레지스트 패턴과 상호 작용할 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속되기를 바라지 않고, 블록 코폴리머는 레지스트 패턴링 공정 동안 탈보호의 결과로서 레지스트 패턴 표면상에 존재하는 산 및/또는 알코올기와 결합을 형성하는 것으로 여겨진다. 코폴리머의 제1 블록의 피리딘기는 패턴화된 피처에 블록 코폴리머를 부착시키기 위한 앵커링기(anchoring group)로서 작용한다고 여겨진다. 피리딘기는 패턴화된 피처에서 수소 공여체기와 결합을 형성함으로써 상호작용하는데 효과적인 수소 수용체기이다. 블록 코폴리머는 레지스트 패턴의 치수를 효과적으로 증가시키기 위해, 블록 코폴리머에 추가된 길이를 첨가하기 위해 제1 블록에 직접 또는 간접적으로 부착된 제2 블록을 갖는다. 제2 블록은 비닐 방향족기로 형성된 단위를 포함한다. 제2 블록은 블록 코폴리머로 처리하기 이전에 레지스트 패턴과 비교하여 낮은 선폭 거칠기(LWR)를 갖는 매끄러운 표면을 제공하는데 효과적 일 수 있다.

[0022] 제1 블록은 전형적으로 4-비닐-피리딘의 단독중합체이나, 1개 이상의 추가의 상이한 단위를 함유하는 코폴리머일 수 있다. 적합한 이러한 추가의 단위는 비닐, 예를 들면, 플루오로알킬아크릴레이트, 및 비닐 방향족기와 같은 (C1 내지 C3 알킬 또는 할로알킬)아크릴레이트인 바람직한 에틸렌성 불포화 중합성기를 갖는 모노머로 형성된 단위를 포함한다. 제1 블록이 코폴리머인 경우, 4-비닐-피리딘을 함유하는 단위는 전형적으로 2 내지 20 중량%, 보다 전형적으로 5 내지 15 중량%의 양으로 제1 블록에 존재한다. 제1 블록은 전형적으로 500 내지 6000 달톤, 보다 전형적으로 1000 내지 4500 달톤의 수 평균 분자량 Mn을 갖는다.

[0023] 제2 블록은 비닐 방향족 모노머로 형성된 단위를 포함한다. 적합한 방향족기는 특별히 제한되지 않으며, 단환 및/또는 다환 구조를 포함한다. 적합한 다환 구조는 예를 들면, 융합된-구조(예를 들면, 나프틸) 또는 테더(tethered)-구조(예를 들면, 바이페닐), 또는 이들의 조합일 수 있다. 적합한 방향족기는 예를 들면, 임의로 치환된 벤질, 펜질, 바이페닐, 나프틸, 안트라세닐, 펜안트레닐, 크리실, 피릴, 벤조[a]피릴, 피리딜, 쿠메닐, 메시틸, 톨릴, 크실릴, 및 그것의 유도체를 포함한다. 방향족기 및 선택적 치환체는 1개 이상의 헤테로원자를 독립적으로 포함할 수 있다. 방향족기는 예를 들면, 할로, 알킬 및 헤테로알킬 치환체로부터 선택된 1개 이상의 치환체로 임의로 치환된다.

[0024] 제2 블록의 비닐 방향족 모노머는 하기의 일반적인 화학식(I)의 것이 바람직하다:

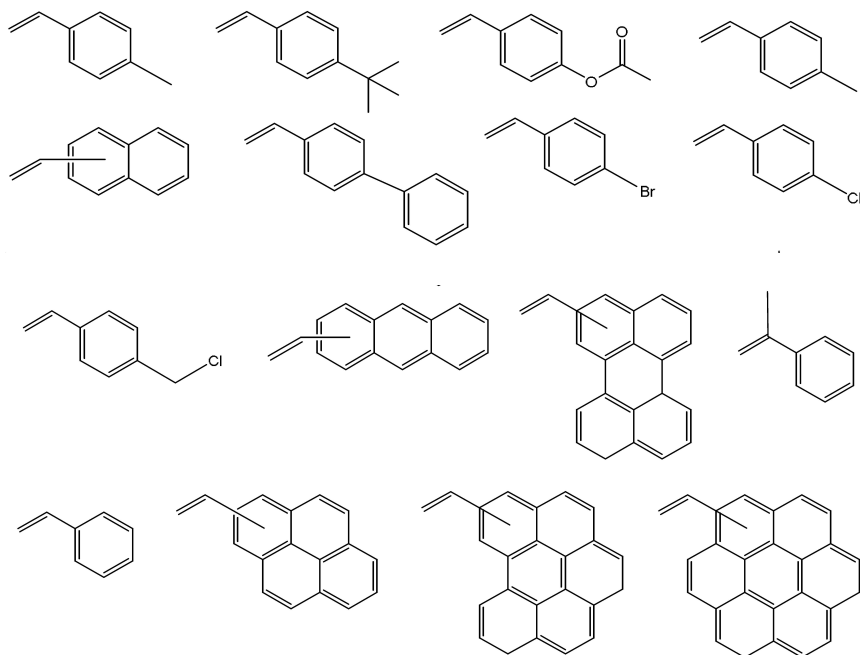


[0025]

[0026] 식 중: R₁은 수소 및 C1 내지 C3 알킬 또는 할로알킬 예컨대 플루오로-, 클로로-, 요오드- 또는 브로모알킬로부터 선택되고 상기 수소가 전형적이고; Ar₁은 아릴 예컨대 C5 내지 C25, C5 내지 C15 또는 C5 내지 C10 아릴로부터 선택되고, 상기 아릴은 예를 들면, 할로겐(F, Cl, I 또는 Br), 임의로 치환된 알킬 예컨대 임의로 치환된 C1 내지 C10 선형 또는 분지형 알킬 또는 C3 내지 C8 환형 알킬로 임의로 치환되고, -O-, -S-, -C(O)O- 및 -OC(O)-로부터 선택된 1개 이상의 연결 모이어터를 임의로 포함한다.

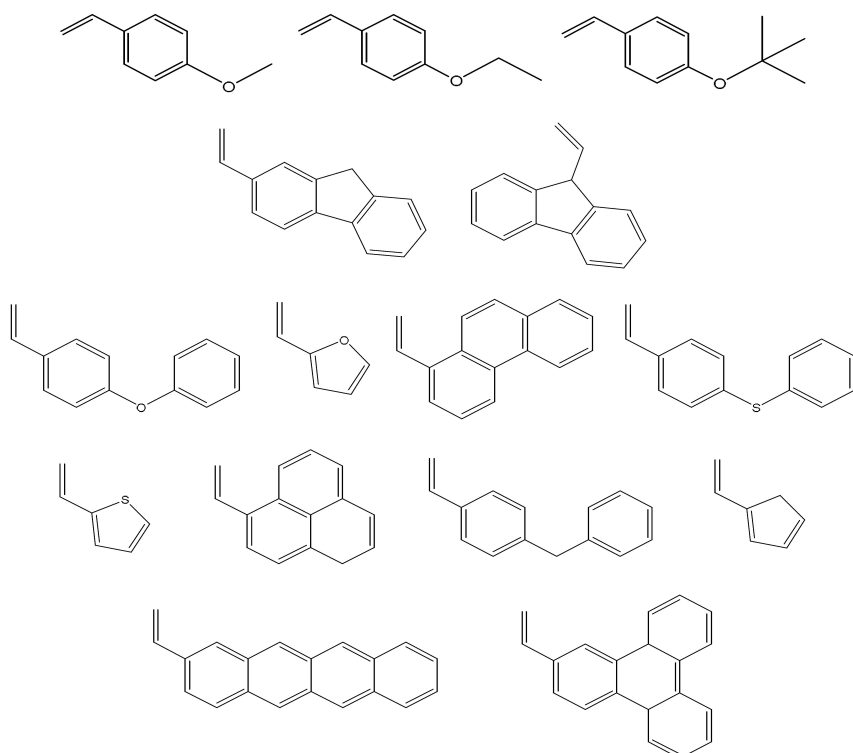
[0027] 비닐 방향족 모노머는 1개 이상의 융합된 고리, 예를 들면, 나프틸, 안트라세닐 등을 포함할 수 있다.

[0028] 화학식(I)의 적합한 비닐 방향족 모노머는 예를 들면, 하기로부터 선택되는 모노머를 포함한다:

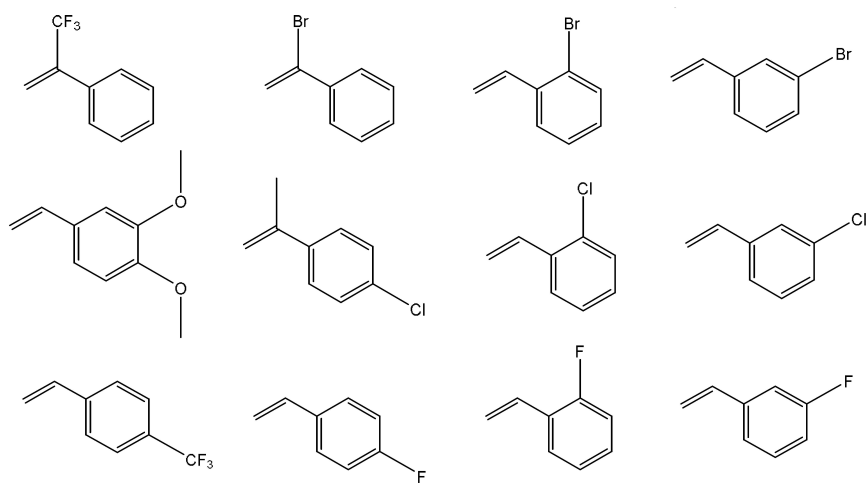


[0029]

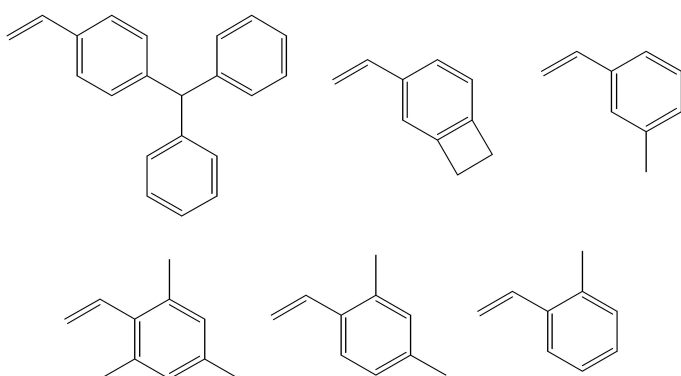
[0030]



[0031]



[0032]

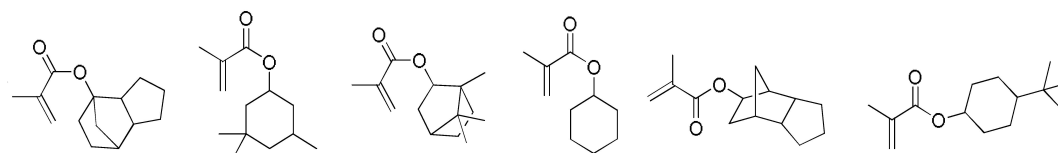


[0033]

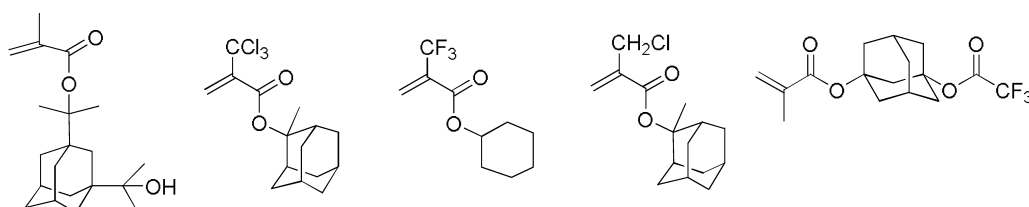
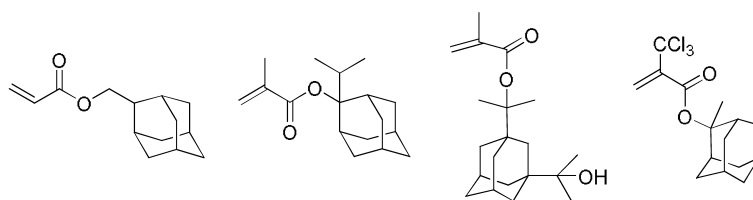
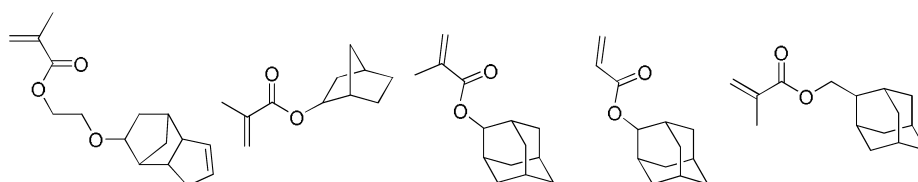
[0034]

블록 코폴리머를 위한 적합한 제2 블록은 예를 들면, 상기 기재된 비닐 방향족 모노머의 단독중합체를 포함한다. 또한 적합한 것은 상기 기재된 것과 같이 비닐 방향족 모노머로 형성된 단위 및 예를 들면, 임의로 치환된 비닐 모노머, 임의로 치환된 (알킬)아크릴레이트[예를 들면, (메트)아크릴레이트] 모노머 및 이들의 조합으로부터 선택된 모노머로 형성된 1개 이상의 추가의 단위를 포함하는 코폴리머이다. 제2 블록을 위한 적합한 코폴리머는 예를 들면, 랜덤 또는 교대 코폴리머일 수 있다. 1개 이상의 추가 단위(들)는 방향족기 및/또는 지

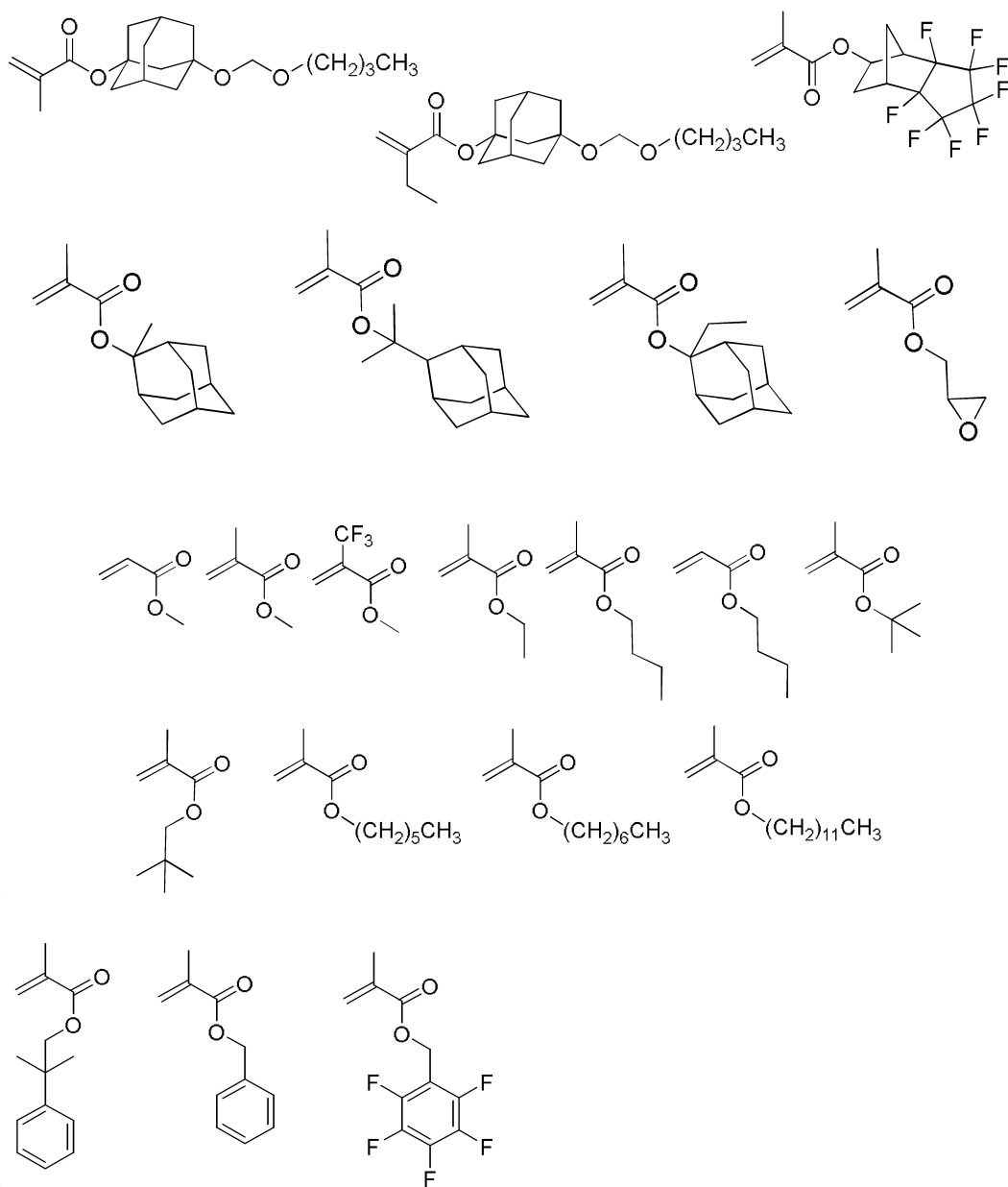
방향족기(들)를 포함할 수 있다. 제2 블록을 위한 추가 단위에 적합한 방향족기는 예를 들면, 비닐 방향족 단위에 대해 상기에 기재된 것들을 포함한다. 적합한 지방족기는 포화된 및/또는 불포화된 지방족기로부터 선택될 수 있다. 지방족기는 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직한 것은 임의로 치환된 C1 내지 C20 선형 또는 분지형 알킬, 및 임의로 치환된 C3 내지 C20 시클로알킬이다. 적합한 환형 지방족기는 단환 및 다환 구조를 포함한다. 다환 구조는 예를 들면, 융합-, 가교- 또는 테더-구조일 수 있다. 적합한 환형 지방족기는 예를 들면, 임의로 치환된 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 아다만틸, 2-메틸-2-아다만틸, 노르보르닐, 보르닐, 이소보르닐, 트리시클로데카닐, 디시클로펜테닐, 노르보난에폭시, 멘틸, 이소멘틸, 네오멘틸, 및 테트라시클로도데카닐로부터 선택된 기를 포함한다. 이들 중에서, 임의로 치환된 시클로헥실, 아다만틸 및 노르보르닐 기가 바람직하다. 상기 기재된 비닐 방향족기 이외에, 제2 블록을 위한 코폴리머 중 추가 단위(들)를 형성하는데 사용하기 적합한 모노머는 예를 들면, 하기를 포함한다:



[0035]



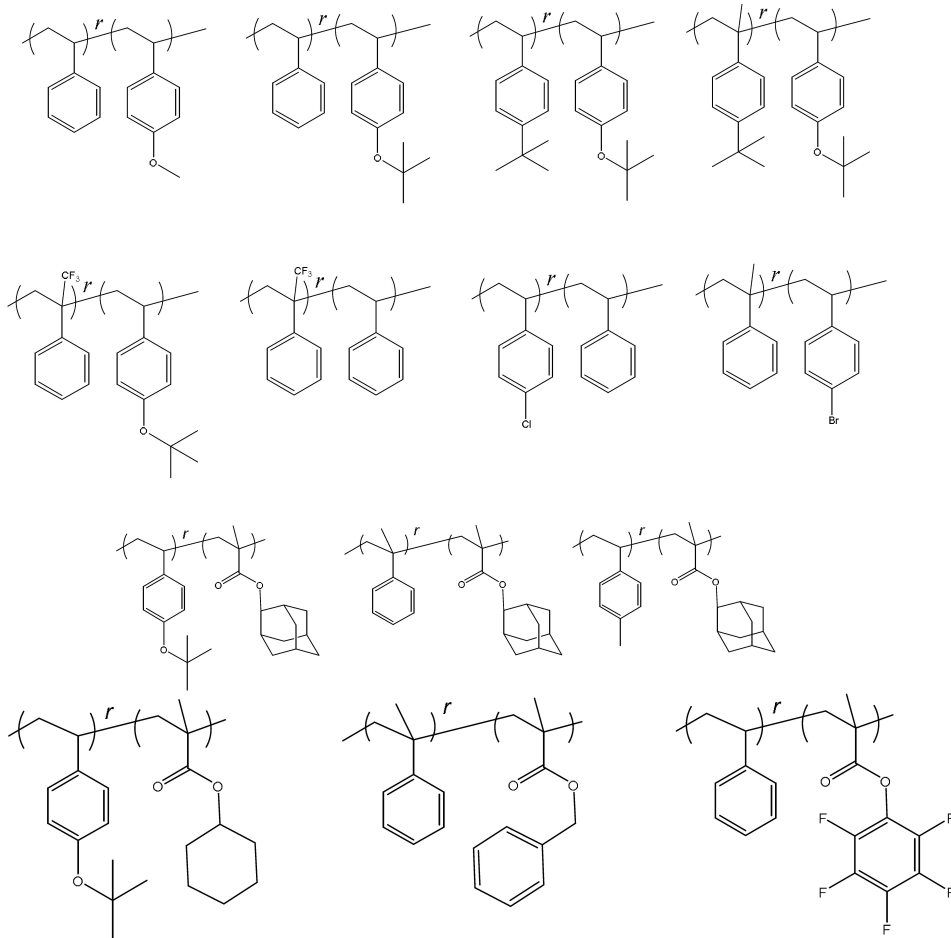
[0036]



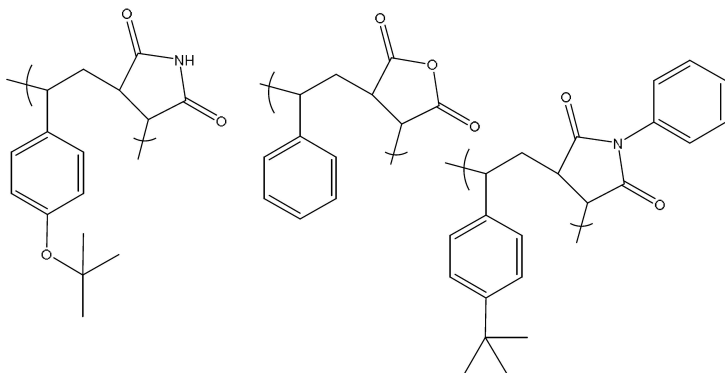
[0039]

[0040]

[0041] 적합한 예시적인 제2 블록 코폴리머는 예를 들면, 하기를 포함한다:



[0042]



[0043]

[0044] 제2 블록은 전형적으로 3000 내지 100,000 달톤, 보다 전형적으로 15,000 내지 80,000 달톤의 수 평균 분자량 Mn을 갖는다. 제2 블록은 블록 코폴리머를 기준으로 전형적으로 80 내지 99 중량%, 보다 전형적으로 85 내지 98 중량%의 양으로 블록 코폴리머 내에 존재한다.

[0045] 1개 이상의 추가의 블록은 임의로 블록 코폴리머에 포함될 수 있다. 추가의 블록은 예를 들면, 제2 블록에 대해 기재된 유형의 1개 이상의 추가의 블록을 포함할 수 있고/있거나 블록의 다른 유형을 포함할 수 있다. 예를 들면, 바람직한 제3 블록은 비닐 방향족 모노머로 형성된 단위를 포함한다. 추가의 블록의 사용은 예를 들면, 수축(패턴 성장) 양, 에칭 저항성, 용해도, Tg, 및 현상액에서 용해 속도 중 1개 이상과 같은 블록 코폴리머의 특성을 변경하기 위해 사용될 수 있다. 추가 블록은 바람직하게는 제1 및 제2 블록에 대해 상기에 기재된 것과 같은 비닐기와 같은 에틸렌성 불포화 중합성을 갖는 모노머로 형성된다. 존재한다면, 추가 블록은 전형적으로 제2 블록에 결합된다.

[0046] 적합한 블록 코폴리머를 선택하여, 레지스트 패턴 측벽 상에 폴리머의 성장량을 정확하게 조절할 수 있다. 이

두께는, 예를 들면, 제1, 제2 및 임의의 추가의 블록에 적합한 분자량을 선택함으로써 조절될 수 있으며, 더 높은 분자량은 전형적으로 더 큰 두께를 초래하고 더 낮은 분자량은 전형적으로 더 작은 두께를 초래한다. 블록 코폴리머의 화학적 조성물은 또한 성장량에 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 임의의 특정 이론에 구속되지 않음에 따라, 더 긴 섹션되지 않은 말단간(end-to-end) 거리 또는 특징적인 비를 갖는 폴리머는 주어진 분자량에 대해 더 큰 수축을 제공하는 것으로 여겨진다.

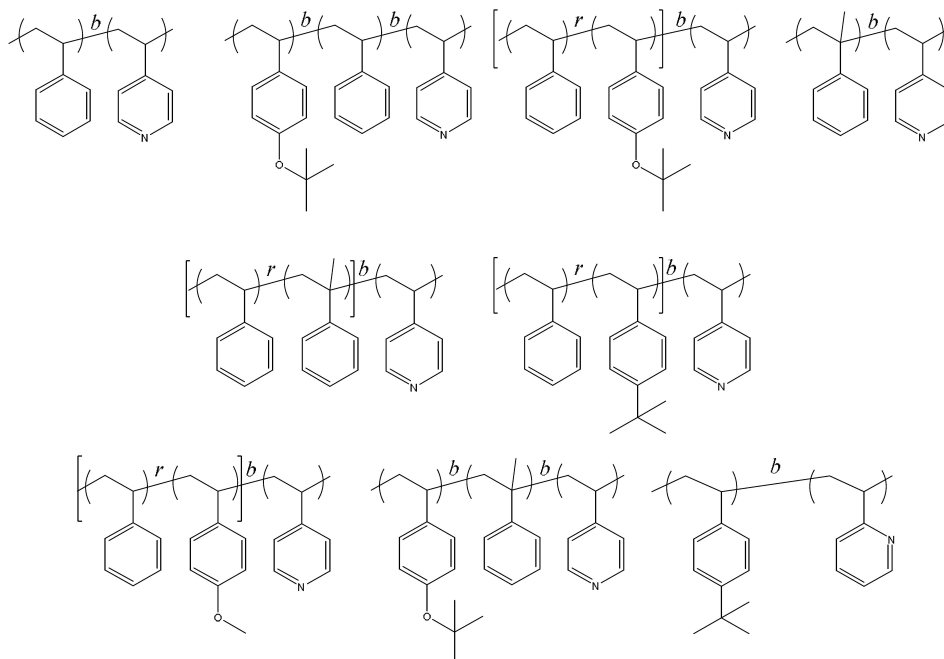
[0047] 블록 코폴리머는 상기 조성물에 사용된 유기 용매 및 기관으로부터의 과잉의 폴리머(즉, 레지스트 패턴에 부착되지 않은 폴리머)를 린스하고 제거하는데 사용된 유기 용매에서 우수한 용해도를 가질 것이다. 레지스트 처리 조성물 중 블록 코폴리머의 함량은, 예를 들면, 레지스트 처리 조성물의 원하는 코팅 두께에 의존적일 것이다. 블록 코폴리머는 전형적으로 조성물의 총 고형물을 기준으로 80 내지 100 중량%, 더욱 전형적으로 90 내지 100 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 상기 폴리머의 중량 평균 분자량은 전형적으로 400,000 미만, 바람직하게는 5000 내지 200,000, 더 바람직하게는 1000 내지 125,000 g/몰이다.

[0048] 상기 폴리머는 바람직하게는 패턴 전사를 용이하게 하는 우수한 예칭 내성을 갖는다. 탄소 기반 폴리머의 경우, "오니시 파라미터(Ohnishi parameter)"가 일반적으로 폴리머의 예칭 내성의 지표로서 사용될 수 있다(J. Electrochem Soc, 143, 130(1983), H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi). 오니시 파라미터는 일반적으로 폴리머의 탄소 밀도를 지시하는데 사용되며 구체적으로 하기 방정식에 의해 결정된다:

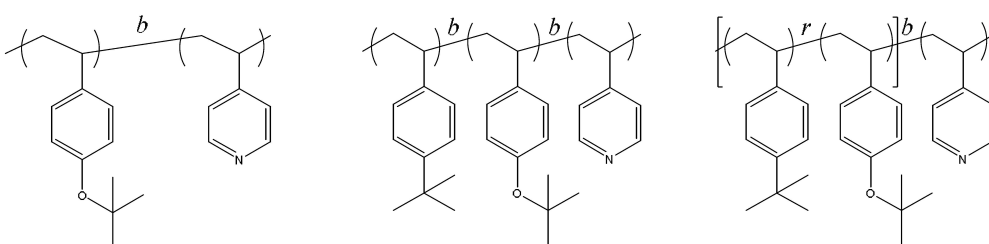
[0049] $N/(NC - NO) = \text{오니시 파라미터}$

[0050] 식 중, N은 폴리머 내의 원자의 총 원자수이고, NC는 폴리머 내의 총 탄소 원자 수이고, NO는 폴리머 내의 총 산소 원자 수이다. 단위 체적당 폴리머의 탄소 밀도의 증가(즉, 오니시 파라미터의 감소)는 그것의 예칭 저항성을 개선한다. 본 발명에서 유용한 탄소-기반 폴리머에 대한 오니시 파라미터는 바람직하게는 4 미만, 및 보다 바람직하게는 3.5 미만이고, 1.5 내지 4 또는 2.0 내지 3.5의 범위가 전형적이다.

[0051] 본 발명의 조성물에 유용한 적합한 블록 코폴리머는 예를 들면, 하기를 포함한다:



[0052]



[0053]

[0054] 패턴 처리 조성물은 전형적으로 단일 블록 코폴리머를 포함하지만, 임의로 상기 기재된 것과 같은 1개 이상의

추가 블록 코폴리머 및/또는 다른 폴리머를 포함할 수 있다. 추가 블록코폴리머(들)은 제1 블록 코폴리머와 상이할 수 있고, 이것은 추가 블록코폴리머가 제1 블록 코폴리머와 구조적으로 상이한 적어도 하나의 단위를 함유함을 의미한다.

[0055] 패턴 처리 조성물에 사용하기에 적합한 블록 코폴리머는 당업자에 의해 만들어질 수 있다. 본 발명에서 유용한 블록 코폴리머는 공지된 기술 예컨대 리빙 음이온 중합(living anionic polymerization, LAP), 가역적 첨가 단편화 사슬 이동(reversible addition fragmentation chain transfer, RAFT) 또는 개환 복분해(ring opening metathesis, ROMP)에 의해 합성될 수 있다. 이 중에서, LAP 및 RAFT가 바람직하다. 디블록 폴리머를 형성하기 위한 LAP 및 RAFT 기술에서, 초기에 형성된 블록으로부터의 모노머가 중합 동안 완전하게 소비되거나 침전과 같은 정제 기술에 의해 세정되는 것을 보장한 후에 초기에 형성된 블록 상에 하나의 블록이 형성된다. 이러한 완전한 모노머 소비 또는 정제가 없는 경우, 초기에 형성된 블록으로부터의 잔류 모노머(들)는 구배 또는 랜덤 블록의 형성을 초래할 수 있다. 1개 이상의 추가의 블록은 디블록을 형성하기 위해 동일한 기술을 사용하여 디블록 폴리머 상에 형성될 수 있다. 블록 코폴리머는 금속 및/또는 비-금속 불순물의 제거를 위해 패턴 처리 조성물 중 다른 성분과 조합되기 전에 정제될 수 있다. 정제는, 예를 들면, 세정, 슬러리화, 원심분리, 여과, 증류, 경사분리, 증발 및 이온 교환 비드에 의한 처리 중 하나 이상을 수반할 수 있다.

[0056] 패턴 처리 조성물은 단일 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물의 형태일 수 있는 유기 용매를 추가로 포함한다. 패턴 처리 조성물을 제조하고 캐스팅하는데 적합한 용매 물질은 상기 조성물의 비-용매 성분에 대해 탁월한 용해도 특성을 나타내지만, 기저 포토레지스트 패턴을 눈에 띄게 용해시키지 않는다. 패턴 처리 조성물에 적합한 유기 용매는, 예를 들면 하기를 포함한다: 알킬 에스테르 예컨대 n-부틸 아세테이트, n-부틸 프로피오네이트, n-펜틸 프로피오네이트, n-헥실 프로피오네이트, n-헵틸 프로피오네이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 에틸 락테이트 및 알킬 부티레이트 예컨대 하이드록시메틸 이소부티레이트, n-부틸 부티레이트, 이소부틸 부티레이트 및 이소부틸 이소부티레이트; 에테르류 예컨대 2-메톡시에틸에테르(디글라임), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 및 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 케톤 예컨대 2-헵탄온, 2,6-디메틸-4-헵탄온 및 2,5-디메틸-4-헵탄온; 지방족 탄화수소 예컨대 n-헵탄, n-노난, n-옥탄, n-데칸, 2-메틸헵탄, 3-메틸헵탄, 3,3-디메틸헵탄 및 2,3,4-트리메틸헵탄, 및 플루오로화된 지방족 탄화수소 예컨대 퍼플루오로헵탄; 및 알코올 예컨대 직쇄형, 분지형 또는 환형 C₄-C₉ 1가 알코올 예컨대 1-부탄올, 2-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 이소부틸 알코올, tert-부틸 알코올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 1-헥산올, 1-헵탄올, 1-옥탄올, 2-헥산올, 2-헵탄올, 2-옥탄올, 3-헥산올, 3-헵탄올, 3-옥탄올 및 4-옥탄올; 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1-부탄올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1-펜탄올 및 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-데카플루오로-1-헥산올, 및 C₅-C₉ 플루오로화된 디올 예컨대 2,2,3,3,4,4-헥사플루오로-1,5-펜탄디올, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로-1,6-헥산디올 및 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로-1,8-옥탄디올; 톨루엔, 아니솔 및 이들 용매 중 하나 이상을 함유하는 혼합물. 이들 유기 용매 중에서, 알킬 프로피오네이트, 알킬 부티레이트 및 케톤, 바람직하게는 분지형 케톤이 바람직하며, C₈-C₉ 알킬 프로피오네이트, C₈-C₉ 알킬 프로피오네이트, C₈-C₉ 케톤, 및 이들 용매 중 하나 이상을 함유하는 혼합물이 더 바람직하다. 적합한 혼합 용매는, 예를 들면, 상기 기재된 알킬 케톤 및 알킬 프로피오네이트와 같은 알킬 케톤 및 알킬 프로피오네이트의 혼합물을 포함한다. 상기 조성물 중 용매 성분은 전형적으로 총 조성물을 기준으로 90 내지 99 중량%의 양으로 존재한다.

[0057] 패턴 처리 조성물은, 예를 들면, 계면활성제 및 항산화제를 포함하는 하나 이상의 임의의 첨가제를 포함할 수 있다. 그와 같은 임의의 첨가제는 사용된다면 각각 전형적으로 조성물 중 총 고형물을 기준으로 소량 예컨대 0.01 내지 10 중량%의 양으로 조성물에 존재한다.

[0058] 전형적인 계면활성제는 양친매성 성질을 나타내는 것들을 포함하며, 이는 상기 계면활성제가 동시에 친수성 및 소수성 둘 다일 수 있음을 의미한다. 양친매성 계면활성제는 물에 강한 친화성을 갖는 친수성 헤드 기 또는 기들, 및 친유기성(organophilic)이고 물을 물리치는 긴 소수성 꼬리를 갖는다. 적합한 계면활성제는 이온성(즉, 음이온성, 양이온성) 또는 비이온성일 수 있다. 계면활성제의 추가의 예는 실리콘 계면활성제, 폴리(알킬렌 옥사이드) 계면활성제, 및 플루오로화학적 계면활성제를 포함한다. 적합한 비-이온성 계면활성제는, 비제한적으로, 옥틸 및 노닐 페놀 에톡실레이트 예컨대 TRITON® X-114, X-100, X-45, X-15 및 분지형 2차 알코올 에톡실레이트 예컨대 TERGITOL™ TMN-6(The Dow Chemical Company, 미국 미시간주 미들랜드 소재)을 포함한다. 또 추가의 예시적인 계면활성제는 알코올(일차 및 2차) 에톡실레이트, 아민 에톡실레이트, 글루코사이드, 글루카민, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(에틸렌 글리콜-코-프로필렌 글리콜), 또는 문헌(참조: *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents*, North American Edition for the Year 2000 published by Manufacturers

Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J.)에 개시된 다른 계면활성제를 포함한다. 아세틸렌성 디올 유도체인 비이온성 계면활성제도 또한 적합할 수 있다. 그와 같은 계면활성제는 펜실베이니아주 앨런타운 소재의 에어 프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코포레이티드(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 상업적으로 이용 가능하며 SURFYNOL 및 DYNOL의 상표명으로 시판된다. 추가의 적합한 계면활성제는 트리-블록 EO-PO-EO 코-폴리머 플루로닉(PLURONIC) 25R2, L121, L123, L31, L81, L101 및 P123(BASF, Inc.)과 같은 다른 폴리머 화합물을 포함한다.

[0059] 패턴 처리 조성물은 바람직하게는 산 확산 레지스트 성장 공정에서 전형적으로 사용되는 바와 같은 가교결합제를 포함하지 않는다. 이들 공정은, 예를 들면, 남아있는 포토레지스트에서의 산의 농도로 인해 격리된 피처가 밀집 피처보다 더 많이 수축되는, 근접 및 사이즈 바이어스를 겪는 것으로 알려져 있다. 패턴 처리 조성물은, 가교결합제를 포함하지 않는 것 외에도, 바람직하게는 산, 산 발생제 화합물, 예를 들면, 열적 산 발생제 화합물 및 광산 발생제 화합물을 포함하지 않으며, 그 이유는 그와 같은 화합물이 블록 코폴리머의 아민 작용기와 반응함으로써 조성물에 의해 달성 가능한 트렌치/홀 수축의 양을 제한할 수 있으며, 이에 따라 레지스트 패턴의 산/알코올과 상호 작용할 수 있는 이러한 아민 작용기의 양을 제한한다.

[0060] 패턴 처리 조성물은 하기의 공지된 절차에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 용매 성분에 블록 코폴리머 및 조성물 중 임의의 다른 고형 성분을 용해시켜 제조될 수 있다. 상기 조성물의 원하는 총 고형물 함량은 상기 조성물 중 특정한 폴리머(들) 및 원하는 최종 층 두께와 같은 인자에 의존적일 것이다. 바람직하게는, 패턴 처리 조성물의 고형물 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 5 중량%이다.

[0062] 포토레지스트 조성물

[0063] 본 발명에 유용한 포토레지스트 조성물은 예를 들면, 산-민감성인 매트릭스 폴리머를 포함하는 화학적으로-증폭된 포토레지스트 조성물을 포함하며, 이는 수지 및 조성물층이, 포토레지스트 조성물층의 일부로서, 소프트 베이킹, 활성화 방사선으로의 노광 및 노광후 베이킹 후 광산 발생제에 의해 발생된 산과의 반응의 결과로서 유기 현상액에서 용해도 변화를 겪음을 의미한다. 용해도 변화는 매트릭스 폴리머 중 산-절단가능 이탈기 예컨대 광산-불안정한 에스테르 또는 아세탈기가 활성화 방사선 및 열처리로의 노광시 산-촉매 탈보호 반응을 겪어 카르복실산 또는 알코올기를 생산할 때 초래된다. 본 발명에 유용한 적합한 포토레지스트 조성물은 상업적으로 입수 가능하다.

[0064] 소정의 200nm 이하의 파장 예컨대 193nm에서의 영상화를 위해, 매트릭스 폴리머는 전형적으로 방사선을 크게 흡수하는, 페닐, 벤질 또는 다른 방향족기가 실질적으로 없거나(예를 들면, 15 몰% 미만) 또는 완전히 없다. 바람직한 산 불안정한 기는, 예를 들면, 매트릭스 폴리머의 에스테르의 카복실 산소에 공유 결합된 3차 비환식 알킬 탄소(예를 들면, t-부틸) 또는 3차 지환족 탄소(예를 들면, 메틸아다만틸)를 함유하는 아세탈기 또는 에스테르기를 포함한다. 적합한 매트릭스 폴리머는 추가로 (알킬)아크릴레이트 단위, 바람직하게는 산-불안정한 (알킬)아크릴레이트 단위, 예컨대 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 에틸헥실 아크릴레이트, 에틸헥실 메타크릴레이트 등, 및 다른 비환식 알킬 및 지환족 (알킬)아크릴레이트를 함유하는 폴리머를 포함한다. 다른 적합한 매트릭스 폴리머는, 예를 들면, 비-방향족 환형 올레핀(엔도환형 이중 결합) 예컨대 임의로 치환된 노르보르넨의 중합 단위를 함유하는 것들을 포함한다. 매트릭스 수지는 전형적으로 예를 들면, 락톤기, 극성기, 및 중성기로부터 선택된 1개 이상의 추가의 기능을 제공하는 모노머로 형성된 1개 이상의 추가의 단위를 포함한다. 상기-기재된 매트릭스 폴리머 중 2 이상의 블렌드가 포토레지스트 조성물에 적합하게 사용될 수 있다.

[0065] 포토레지스트 조성물에 사용하기에 적합한 매트릭스 폴리머는 상업적으로 이용가능하고 당해분야의 숙련가에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 매트릭스 폴리머는 적합한 현상액에서 현상가능한 레지스트의 노광된 코팅 층을 제공하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물에 존재한다. 전형적으로, 매트릭스 폴리머는 레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 50 내지 95 중량%의 양으로 조성물에 존재한다. 매트릭스 폴리머의 중량 평균 분자량 M_w 는 전형적으로 100,000 미만, 예를 들면, 5000 내지 100,000, 더욱 전형적으로 5000 내지 15,000이다.

[0066] 포토레지스트 조성물은 추가로 활성화 방사선으로의 노광시 조성물의 코팅 층에 잠상을 생성하기에 충분한 양으로 이용되는 광산 발생제(PAG)를 포함한다. 예를 들면, 광산 발생제는 적합하게 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 약 1 내지 20 중량%의 양으로 존재할 것이다. 전형적으로, 더 적은 양의 PAG가 비-화학적으로 증폭된 물질과 비교하여 화학적으로 증폭된 레지스트에 적합할 것이다.

- [0067] 적합한 PAG는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 분야에 공지되어 있고 예를 들면 하기를 포함한다: 옴 염, 예를 들면, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 니트로벤질 유도체, 예를 들면, 2-니트로벤질-p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질-p-톨루엔설포네이트, 및 2,4-디니트로벤질-p-톨루엔설포네이트; 설펜산 에스테르, 예를 들면, 1,2,3-트리스(메탄설포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔설포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들면, 비스(벤젠설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄; 글라이옥심 유도체, 예를 들면, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)- α -디메틸글라이옥심, 및 비스-O-(n-부탄설포닐)- α -디메틸글라이옥심; N-하이드록시이미드 화합물의 설펜산 에스테르 유도체, 예를 들면, N-하이드록시석신이미드 메탄설펜산 에스테르, N-하이드록시석신이미드 트리플루오로메탄설펜산 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(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진. 그와 같은 PAG들 중 하나 이상이 사용될 수 있다.
- [0068] 포토레지스트 조성물에 적합한 용매는 예를 들면 하기를 포함한다: 글라이콜 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 아니솔 및 자일렌; 및 케톤 예컨대 아세톤, 메틸에틸 케톤, 사이클로헥산온 및 2-헵탄온. 상기 기재된 용매 중 2, 3 또는 그 이상의 블렌드와 같은 용매의 블렌드가 또한 적합하다. 용매는 전형적으로 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 90 내지 99 중량%, 더욱 전형적으로 95 내지 98 중량%의 양으로 조성물에 존재한다.
- [0069] 포토레지스트 조성물은 임의의 다른 물질을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 화학선 및 콘트라스트 염료, 향-형문 제제, 가소제, 속도 증강제, 감광제 등 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 그와 같은 임의의 첨가제는 사용된다면 전형적으로 소량 예컨대 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 상기 조성물에 존재한다.
- [0070] 레지스트 조성물의 임의의 바람직한 첨가제는 첨가된 염기다. 적합한 염기는 예를 들면 하기를 포함한다: 선형 및 환형 아미드 및 그것의 유도체 예컨대 N,N-비스(2-하이드록시에틸)피발아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N1,N1,N3,N3-테트라부틸말론아마이드, 1-메틸아제판-2-온, 1-알릴아제판-2-온 및 tert-부틸 1,3-디하이드록시-2-(하이드록시메틸)프로판-2-일카바메이트; 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(아잔트리일))테트라에탄올, 및 2-(디부틸아미노)에탄올, 2,2',2''-니트릴로트리에탄올; 환형 지방족 아민 예컨대 1-(tert-부톡시카보닐)-4-하이드록시피페리딘, tert-부틸 1-피롤리딘카복실레이트, tert-부틸 2-에틸-1H-이미다졸-1-카복실레이트, 디-tert-부틸 피페라진-1,4-디카복실레이트 및 N(2-아세톡시-에틸)모폴린. 첨가된 염기는 전형적으로 비교적 작은 양, 예를 들면, 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%의 양으로 사용된다.
- [0071] 또한, 레지스트 조성물을 위한 바람직한 임의의 첨가제는 계면활성제이다. 적합한 계면활성제는 예를 들면, 페턴 처리 조성물에 대해 전술한 것들을 포함한다. 계면활성제는 전형적으로 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로, 상대적으로 소량, 예를 들면, 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%로 사용된다.
- [0072] 포토레지스트는 공지된 절차에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 레지스트는 적합한 용매, 예를 들면, 하기 중 하나 이상에 포토레지스트 성분을 용해시켜 코팅 조성물로서 제조될 수 있다: 글라이콜 에테르 예컨대 2-메톡시에틸 에테르(디글라임), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 락테이트 예컨대 메틸 락테이트 또는 에틸 락테이트(에틸 락테이트가 바람직함); 프로피오네이트, 특히 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 에틸 에톡시 프로피오네이트; 셀로솔브 에스테르 예컨대 메틸 셀로솔브 아세테이트; 방향족 탄화수소 예컨대 톨루엔 또는 자일렌; 또는 케톤 예컨대 메틸에틸 케톤, 사이클로헥산온 및 2-헵탄온. 포토레지스트의 원하는 총 고형물 함량은 조성물 중 특정한 폴리머, 최종 층 두께 및 노광 파장과 같은 인자에 의존적일 것이다. 전형적으로 포토레지스트의 고형물 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 더욱 전형적으로 2 내지 5 중량%로 가변적이다.
- [0073] 적합한 포토레지스트는 당해기술에 공지되어 있고, 예를 들면, US 특허 공개 US20130115559A1, US20110294069A1, US20120064456A1, US20120288794A1, US20120171617A1, US20120219902A1 및 US7998655B2에

기재된 포토레지스트를 포함한다.

[0074] **패턴 처리 방법**

[0075] 본 발명에 따른 공정은 네가티브 톤 현상에 의한 포토리소그래픽 패턴을 형성하기 위한 예시적인 공정 흐름을 설명하는, 도 1a 내지 1f를 참조하여 기재될 것이다. NTD 공정이 포토레지스트 패턴을 형성하기 위해 예시되지만, 본 발명이 다른 공정에 의해 그리고 다른 물질로 형성된 패턴으로 실시될 수 있다는 것이 명백하다.

[0076] 도 1a는 다양한 층 및 특징을 포함할 수 있는 기판(100)의 단면을 도시한다. 기판은 반도체, 예컨대 실리콘 또는 화합물 반도체(예를 들면, III-V 또는 II-VI), 유리, 석영, 세라믹, 구리 등과 같은 물질일 수 있다. 전형적으로, 기판은 반도체 웨이퍼, 예컨대 단일 결정 실리콘 또는 화합물 반도체 웨이퍼이며, 하나 이상의 층 및 그것의 표면 위에 형성된 패터닝된 피처를 가질 수 있다. 선택적으로 처리될 하나 이상의 층(102)은 기판(100) 위에 제공될 수 있다. 하기 설명은 선택적 처리로서 에칭을 예시하지만, 그 처리는 예를 들면 이온 주입, 도금, 또는 다른 공정일 수 있다. 임의로, 예를 들면, 기판 재료에 트랜치를 형성하는 것을 목적으로 하는 경우, 기저 베이스 기판 재료 자체가 패터닝될 수 있다. 베이스 기판 재료 자체를 패터닝하는 경우에, 패턴은 기판 층에 형성되는 것으로 고려될 것이다.

[0077] 상기 층은, 예를 들면, 하나 이상의 전도성 층 예컨대 알루미늄, 구리, 몰리브덴, 탄탈럼, 티타늄, 텅스텐, 합금, 그와 같은 금속의 니트라이드 또는 실리사이드, 도핑된 비결정성 실리콘 또는 도핑된 폴리실리콘의 층, 하나 이상의 유전체 층 예컨대 산화규소, 실리콘 니트라이드, 실리콘 옥시니트라이드, 또는 산화금속의 층, 반도체 층, 예컨대 단일 결정 실리콘, 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 에칭되는 층은 다양한 기술, 예를 들면, 화학적 기상 증착(CVD) 예컨대 플라즈마-강화 CVD, 낮은-압력 CVD 또는 에피택셜(epitaxial) 성장, 물리적 기상 증착(PVD) 예컨대 스퍼터링(sputtering) 또는 증발, 또는 전기도금에 의해 형성될 수 있다. 처리되는 하나 이상의 층(102)의 특정한 두께는 물질 및 형성되는 특정한 디바이스에 따라 달라질 것이다.

[0078] 에칭되는 특정한 층, 막 두께 및 사용될 포토리소그래픽 물질 및 공정에 따라, 층(102) 위에 포토레지스트 층(104)이 코팅될 하부 반사방지 코팅(BARC) 및/또는 하드 마스크 층을 배치하는 것이 바람직할 수 있다. 에칭될 층이 유의미한 에칭 깊이를 필요로 하고/하거나 특정한 에칭용 시약이 좋지 못한 레지스트 선택성을 갖는 경우에, 예를 들면, 초박막 레지스트 층과 함께 하드 마스크 층의 사용이 요구될 수 있다. 하드 마스크 층이 사용되는 경우, 형성되는 레지스트 패턴은 하드 마스크 층으로 전사될 수 있으며, 결국, 기저층(102)을 에칭하기 위한 마스크로서 사용될 수 있다. 적합한 하드 마스크 물질 및 형성 방법은 당해기술에 공지되어 있다. 전형적인 물질은, 예를 들면, 텅스텐, 티타늄, 티타늄 니트라이드, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 알루미늄 옥시니트라이드, 하프늄 옥사이드, 비결정성 탄소, 실리콘 옥시니트라이드 및 실리콘 니트라이드를 포함한다. 하드 마스크 층은 단일 층 또는 복수의 층의 상이한 물질을 포함할 수 있다. 하드 마스크 층은, 예를 들면, 화학적 또는 물리적 기상 증착 기술에 의해 형성될 수 있다.

[0079] 하부 반사 방지 코팅은 형성된 패턴의 품질이 악영향을 받을 수 있도록 포토 레지스트 노광 동안 기판 및/또는 하부 층이 상당한 양의 입사 방사선을 반사하는 경우 바람직할 수 있다. 그와 같은 코팅은 초점 심도, 노광 관용도, 선폭 균일성 및 CD 제어를 향상시킬 수 있다. 반사방지 코팅물은 전형적으로 상기 레지스트가 심자외선(300 nm 이하), 예를 들면, KrF 엑시머 레이저광(248nm) 또는 ArF 엑시머 레이저광(193 nm)에 노광되는 경우에 사용된다. 반사방지 코팅은 단일 층 또는 복수의 상이한 층을 포함할 수 있고 유기 또는 무기 물질로 형성될 수 있다. 적합한 반사방지 물질 및 형성 방법은 당해기술에 공지되어 있다. 반사방지 물질은 상업적으로 이용가능하고, 예를 들면, ARTM40A 및 ARTM124 반사방지 물질과 같이 다우 일렉트로닉 머티리얼즈(Dow Electronic Materials, Marlborough, MA USA)에 의해 상표명 ARTM 하에 시판되는 것들이다.

[0080] 본원에 기재된 바와 같은 조성물로 형성된 포토레지스트 층(104)은 (존재하면) 반사방지 층이 덮힌 기판 위에 배치된다. 포토레지스트 조성물을 스핀-코팅, 딥핑, 롤러-코팅 또는 다른 종래의 코팅 기술에 의해 기판에 적용할 수 있다. 이들 중에서, 스핀-코팅이 전형적이다. 스핀-코팅의 경우, 코팅 용액 중 고형물 함량은 이용된 특수 코팅 장비, 용액의 점도, 코팅 도구의 속도 및 스핀닝 시간을 기반으로 원하는 막 두께를 제공하도록 조정될 수 있다. 포토레지스트 층(104)에 전형적인 두께는 약 500 내지 3000 Å이다.

[0081] 다음에, 포토레지스트 층은 상기 층 내의 용매 함량을 최소화시키기 위해 소프트 베이킹되어 비점착 코팅을 형성하고 기판으로의 상기 층의 부착을 향상시킬 수 있다. 소프트 베이킹은 핫플레이트 상에서 또는 오븐에서 수행될 수 있으며, 핫플레이트가 전형적이다. 소프트 베이킹 온도 및 시간은, 예를 들면, 포토레지스트의 특정한 물질 및 두께에 의존적일 것이다. 전형적인 소프트 베이킹은 약 90 내지 150°C의 온도 및 약 30 내지 90 초의

시간에 수행된다.

- [0082] 다음에, 포토레지스트 층(104)은 패터닝된 포토마스크(108)를 통해 활성화 방사선(106)에 노광되어 노광된 영역 및 미노광 영역 사이의 용해도 차이를 생성한다. 포토레지스트 조성물을 활성화시키는 방사선으로의 포토레지스트 조성물의 노광에 대한 본 명세서에서의 언급은 방사선이 포토레지스트 조성물에서 잠상을 형성할 수 있음을 명시한다. 포토마스크는 차후의 현상 단계에서 각각 유지되고 제거된 레지스트 층의 영역에 상응하는 광학적으로 투명한 및 광학적으로 불투명한 영역을 갖는다. 노광 파장은 전형적으로 400 nm 이하, 300 nm 이하 또는 200 nm 이하이며, 248 nm, 193 nm 및 EUV 파장(예를 들면, 13.5 nm)이 전형적이다. 상기 방법은 액침 또는 건식(비-액침) 리소그래피 기술을 이용한다. 노광 에너지는 노광 도구 및 포토레지스트 조성물의 성분에 따라 전형적으로 약 10 내지 80 mJ/cm²이다.
- [0083] 포토레지스트 층(104)의 노광 후, 노광후 베이킹(PEB)가 수행된다. 산 발생제에 의해 발생된 산은 산 절단가능 이탈기를 절단시켜 산기, 전형적으로 카복실산기, 및/또는 알코올기를 형성한다. PEB는, 예를 들면, 핫플레이트 상에서 또는 오븐에서 수행될 수 있다. PEB를 위한 조건은, 예를 들면, 특정한 포토레지스트 조성물 및 층 두께에 의존적일 것이다. PEB는 전형적으로 약 80 내지 150℃의 온도 및 약 30 내지 90 초의 시간에서 수행된다.
- [0084] 다음에, 노광된 포토레지스트 층은 노광된 영역이 도 1b에 도시된 바와 같이 음성 레지스트 패턴(104')을 형성하게 하면서, 미노광 영역을 제거하도록 현상되며, 초기 임계 치수(CD_i)를 갖는다. 레지스트 패턴(104')은 카복실산기 및/또는 알코올기를 포함한다. 네거티브 톤(tone) 현상액은 유기 용매 현상액, 예를 들면, 케톤, 에스테르, 에테르, 탄화수소로부터 선택된 용매, 및 이들의 혼합물이다. 적합한 케톤 용매는, 예를 들면, 아세톤, 2-헥산온, 5-메틸-2-헥산온, 2-헵탄온, 4-헵탄온, 1-옥탄온, 2-옥탄온, 1-노난온, 2-노난온, 디이소부틸 케톤, 사이클로헥산온, 메틸사이클로헥산온, 페닐아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤을 포함한다. 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 락테이트를 포함한다. 적합한 에테르 용매는, 예를 들면, 디옥산, 테트라하이드로푸란 및 글라이콜 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 부탄올을 포함한다. 적합한 아미드 용매는, 예를 들면, N-메틸-2-비닐피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디메틸포름아미드를 포함한다. 적합한 탄화수소 용매는, 예를 들면, 방향족 탄화수소 용매 예컨대 톨루엔, 아니솔 및 자일렌을 포함한다. 또한, 이들 용매들의 혼합물, 또는 상기에서 기재된 용매와 다른 용매 또는 물과 혼합된 열거된 용매 중 하나 이상이 사용될 수 있다. 다른 적합한 용매는 포토레지스트 조성물에 사용된 용매를 포함한다. 현상액은 바람직하게는 2-헵탄온 또는 부틸 아세테이트 예컨대 n-부틸 아세테이트이다.
- [0085] 유기 용매(들)는 전형적으로 현상액의 총 중량을 기준으로 90 중량% 내지 100 중량%, 더욱 전형적으로 95 중량% 초과, 98 중량% 초과, 99 중량% 초과 또는 100 중량%의 조합된 양으로 현상액에 존재한다.
- [0086] 현상액 물질은 임의의 첨가제, 예를 들면, 포토레지스트에 대해 상기에서 기재된 바와 같은 계면활성제를 포함할 수 있다. 그와 같은 임의의 첨가제는 전형적으로 최소 농도로, 예를 들면, 현상액의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 5중량%의 양으로 존재할 것이다.
- [0087] 현상액은 공지된 기술, 예를 들면, 스핀-코팅 또는 푸들-코팅(puddle-coating)에 의해 기판에 도포될 수 있다. 현상 시간은 포토레지스트의 미노광 영역을 제거하기에 효과적인 기간 동안이며, 5 내지 30 초의 시간이 전형적이다. 현상은 전형적으로 실온에서 수행된다.
- [0088] 현상 후, 레지스트 패턴(104')은 임의로 하드베이킹(hardbake) 공정에서 열 처리되어 레지스트 패턴으로부터 용매를 추가로 제거할 수 있다. 임의의 하드베이킹은 전형적으로 핫 플레이트 또는 오븐을 사용하여 수행되며, 전형적으로 약 90 °C 또는 그 이상의 온도, 예를 들면, 약 100 내지 150℃ 및 약 30 내지 120 초의 시간에서 수행된다.
- [0089] 도 1c를 참조하여, 본원에 기재된 바와 같은 패턴 처리 조성물은 레지스트 패턴(104') 위에 코팅되어 패턴 처리 조성물층(112)을 형성한다. 특정한 공정에 따라, 패턴 처리 조성물은 레지스트 패턴을 완전히 또는 특정한 용도에 따라 레지스트 패턴 상단 표면이 덮이지 않도록 레지스트 패턴 두께 미만 또는 이와 동일한 높이로 덮이도록

도포될 수 있다.

[0090] 다음에, 패턴 처리 조성물층(112)은 전형적으로 소프트 베이킹되어 조성물로부터 용매를 제거하고 폴리머를 확산시키고 폴리머의 고착 부위와 포토레지스트 패턴의 탈보호된 산 및/또는 알코올기 사이의 결합을 유도한다. 패턴 처리 조성물에 전형적인 소프트 베이킹은 약 90 내지 150℃의 온도 및 약 30 내지 120 초의 시간에 수행된다.

[0091] 다음에, 레지스트 패턴에 결합되지 않은 폴리머를 포함하는 잔류 패턴 처리 조성물을 린싱하여 기판으로부터 제거함으로써 도 1d에 도시된 바와 같이 레지스트 패턴에 결합된 폴리머 층(112')이 이후에 남게 된다. 잔류 패턴 처리 조성물의 제거와 함께, 레지스트 패턴 측면의 효과적인 두께가 증가하여, 인접한 라인들 간에 또는 트렌치 또는 홀 패턴 내의 공간을 최종 임계 치수(CD_f)로 감소시킨다. 적합한 린싱 용액은 폴리머가 용해되는 유기 용매 현상액을 포함한다. 적합한 물질은, 예를 들면, NTD 현상액에 대해 본원에 기재된 현상액을 포함한다. 이들 중에서, n-부틸 아세테이트 및 2-헥탄온이 전형적이다. 수득한 이미지는 전형적으로 포토레지스트 층의 현상 후 레지스트 패턴의 이미지와 비교하여 향상된(즉, 감소된) 표면 조도를 갖는다.

[0092] 임의로, 린스 후 베이킹은 블록 코폴리머의 T_g를 초과하는 온도에서 수행될 수 있다. 이 베이킹은, 예를 들면, 공기와의 계면 영역을 최소화하려는 폴리머의 열역학적 경향으로 인해 향상된 패턴 조도 또는 원형도의 형태로 유익한 결과를 제공할 수 있다.

[0093] 다음에, 하나 이상의 기저층(102)을 에칭 마스크로서 결합된 블록 코폴리머(112')와 함께 레지스트 패턴(104')을 사용하여 선택적으로 에칭하여 도 1e에 도시된 바와 같이 기저 기판(100)을 노광시킬 수 있다. 에칭 층(102)에 적합한 에칭 기술 및 화학은 당해기술에 공지되어 있고, 건식-에칭 공정 예컨대 반응성 이온 에칭이 전형적이다. 다음에, 레지스트 패턴(104') 및 결합된 블록 코폴리머(112')는 공지된 기술, 예를 들면, 산소 플라즈마 애싱(oxygen plasma ashing)을 사용하여 기판으로부터 제거된다.

[0094] 하기 비-제한적인 예는 본 발명을 예시한다.

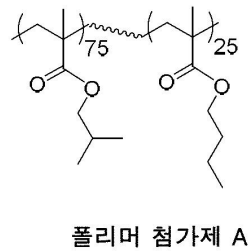
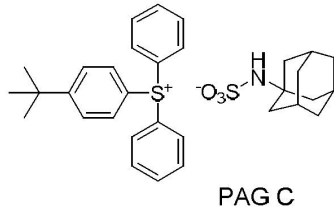
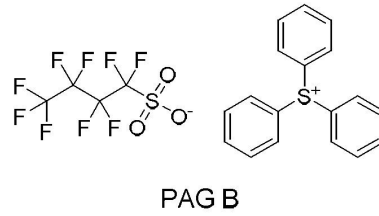
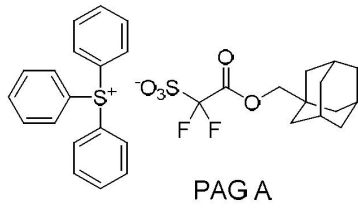
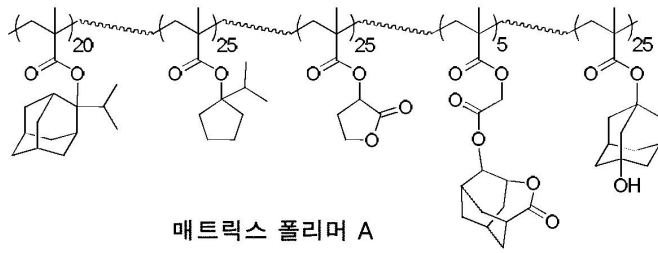
[0095] 실시예

[0096] 비-질소-함유 블록 폴리머에 대한 수 및 중량-평균 분자량(Mn 및 Mw), 및 다분산도(PDI) 값(Mw/Mn)을 굴절률 검출기가 구비된 워터스 얼라이언스 시스템(Waters alliance system) 상에서 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였다. 샘플을 HPLC 등급 THF에서 대략 1 mg/mL의 농도로 용해시키고 4개의 쇼덱스(Shodex) 칼럼(KF805, KF804, KF803 및 KF802)을 통해 주사되었다. 1 mL/분의 유속 및 35℃의 온도를 유지시켰다. 칼럼을 좁은 분자량 PS 표준(EasiCal PS-2, Polymer Laboratories, Inc.)으로 보정했다. 최종 블록 코폴리머 상의 질소-함유 블록에 대해, 수 평균 분자량 Mn은 반응물 공급량(reactant feed charge)을 기준으로 계산되었고, "Mn 표적"으로 보고되었다.

[0097] 히타치(Hitachi) S9380 SEM을 250K 배율로 사용하여 하향식(top-down) 주사 전자 현미경사진을 획득했다. 암레이(Amray) 1910 SEM을 사용하여 웨이퍼를 절단한 후 단면 SEM 이미지를 획득했다. 임계 치수(CD) 및 피치(pitch)를 SEM 이미지를 기반으로 결정했다.

[0099] 포토레지스트 조성물 A 제조

[0100] 17.73 g 매트릭스 폴리머 A(PGMEA 중 15 중량%), 16.312 g PAG A 용액(메틸-2-하이드록시 이소부티레이트 중 1 중량%), 3.463 g PAG B 용액(PGMEA 중 1 중량%), 6.986 g PAG C 용액(메틸-2-하이드록시 이소부티레이트 중 2 중량%), 4.185 g 트리옥틸아민(PGMEA 중 1 중량% 용액), 0.248 g 폴리머 첨가제 A(PGMEA 중 25 중량% 용액), 25.63 g PGMEA, 9.69 g 감마-부티로락톤 및 22.61 g 메틸-2-하이드록시 이소부티레이트를 혼합하고 0.2 μm 나일론 필터를 통해 여과했다.



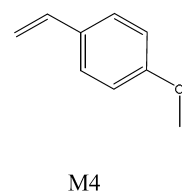
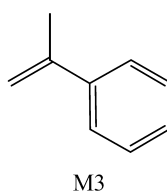
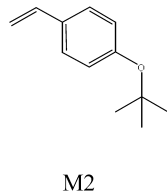
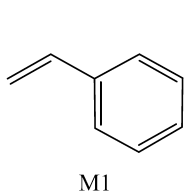
[0106]

[0107]

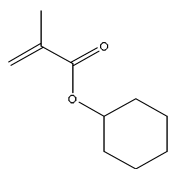
패턴 처리 조성물 제조

[0108]

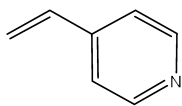
하기 모노머를 아래에서 기재된 바와 같이 패턴 처리 조성물 폴리머 P-1 내지 P-11를 제조하는데 사용했다.



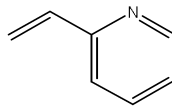
[0109]



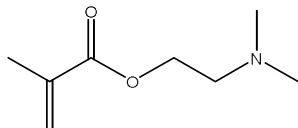
M5



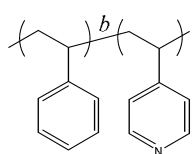
M6



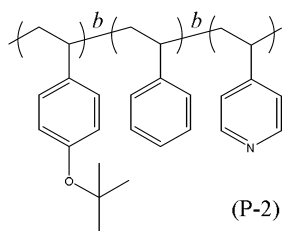
M7



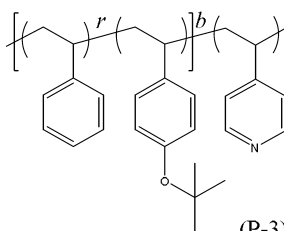
M8



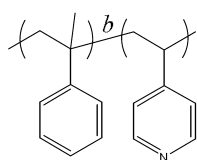
(P-1)



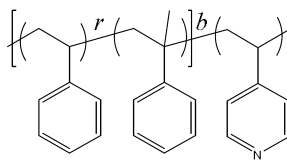
(P-2)



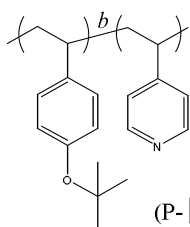
(P-3)



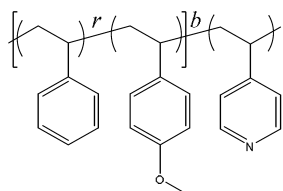
(P-4)



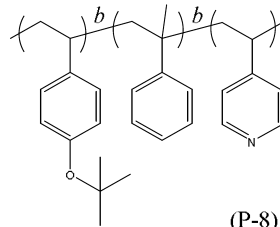
(P-5)



(P-6)

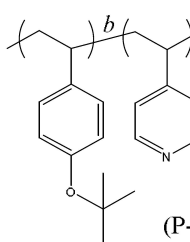


(P-7)

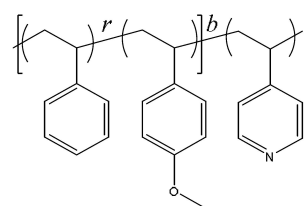


(P-8)

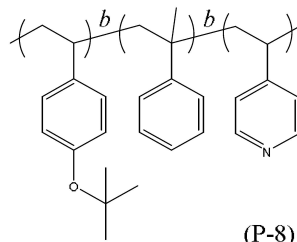
[0112]



(P-6)

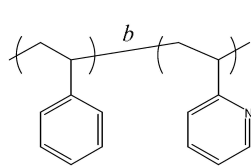


(P-7)

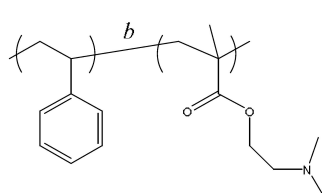


(P-8)

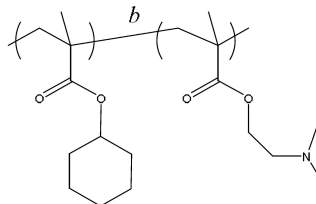
[0116]



(P-9)



(P-10)



(P-11)

[0117]

[0118]

폴리머 합성

[0119] 폴리머 합성 절차 1:

[0120] 폴리머 P-1, P-4, P-6 및 P-9를 표 1에 기재된 물질 및 양을 사용하여 합성했다. 모노머 및 용매를 초고순도 아르곤으로 살포하여 산소를 제거하였다. 모노머를 활성화된 Al_2O_3 와 사용 전에 추가로 정제하고 약 50vol% 농도가 되도록 사이클로헥산으로 희석시켰다. 약 7 내지 10 중량% 고형물의 반응 농도에 필요한 THF의 양을 반응기로 옮겼다. 내용물을 드라이아이스/이소프로판올 배스에서 $-78^{\circ}C$ 로 냉각시켰다. THF를 녹색이 관측될 때까지 0.7M 사이클로헥산 중 2차-부틸 리튬(SBL) 개시제로 적정했다. 반응 배스를 녹색이 완전히 사라질 때까지 실온으로 가온시켰다. 반응 배스를 다시 $-78^{\circ}C$ 로 냉각시킨 후 SBL 개시제를 첨가하여 노란색 물질을 수득했다. 제1 모노머("모노머 A")를 반응기에 공급하고 내용물을 1 시간 동안 교반시켰다. 산소가 없는 메탄올 중의 폴리머 혼합물에 캐놀라를 삽입하여 반응 분취량을 수집했다. 침전된 폴리머를 Mn에 대해 GPC로 분석했다. 제2 모노머("모노머 B")를 상기 반응기에 첨가하고 혼합물을 $-78^{\circ}C$ 에서 추가 2 시간 동안 교반시켰다. 이어서 산소가 없는 메탄올을 첨가하여 반응을 켜쳤다. 반응 생성물을 메탄올에서 침전시켜 분말성 백색 침전물을 수득하고, 이를 $50^{\circ}C$ 의 오븐에서 8시간 동안 진공-건조시켜 폴리머 P-1, P-4, P-6 및 P-9로서 건조 폴리머를 수득했다.

[0122] 폴리머 합성 절차 2:

[0123] 폴리머 P-2 및 P-8을, 표 1에 기재된 물질 및 양을 사용하고, 폴리머 합성 절차1을 사용하여 다음과 같은 변형으로 합성했다. 제1 모노머("모노머 A")의 1 시간 반응 후에, 제2 모노머("모노머 B")를 반응기에 공급했고 내용물을 추가로 1시간 동안 교반하였다. 산소가 없는 메탄올 중의 폴리머 혼합물에 캐놀라를 삽입하여 반응 분취량을 수집했다. 그 다음, 제3 모노머("모노머 C")를 반응기에 공급했고 폴리머 합성 절차 1에 따라 합성을 계속하여 폴리머 P-2 및 P-8을 수득하였다.

[0125] 폴리머 합성 절차 3:

[0126] 폴리머 P-3, P-5 및 P-7을, 표 1에 기재된 물질 및 양을 사용하고, 폴리머 합성 절차 1을 사용하여 다음과 같은 변형으로 합성했다. SBL 첨가 후에, 제1 및 제2 모노머("모노머 A" 및 "모노머 B")를 예비 혼합하고 반응기에 공급하고 내용물을 1시간 동안 교반하였다. 산소가 없는 메탄올 중의 폴리머 혼합물에 캐놀라를 삽입하여 반응 분취량을 수집했다. 침전된 폴리머를 Mn에 대해 GPC로 분석했다. 제3 모노머("모노머 C")를 반응기에 첨가하고 합성을 절차 1에 따라 계속하여 폴리머 P-3, P-5 및 P-7을 수득하였다.

[0127] 폴리머 합성 절차 4:

[0128] 폴리머 P-1을 표 1에 기재된 물질 및 양을 사용하여 합성했다. 모노머 및 용매를 3회 냉동-펌프-해동하여 산소를 제거했다. 모노머를 활성화된 Al_2O_3 와 사용 전에 추가로 정제하고 약 50vol% 농도가 되도록 사이클로헥산으로 희석시켰다. 약 7-10 중량% 고형물의 반응 농도에 필요한 THF의 양을 미리 건조된 LiCl을 함유하는 반응기로 옮겼다. 내용물을 드라이아이스/이소프로판올 배스에서 $-78^{\circ}C$ 로 냉각시켰다. THF를 녹색이 관측될 때까지 0.7M 사이클로헥산 중 2차-부틸 리튬(SBL) 개시제로 적정했다. 반응 배스를 녹색이 완전히 사라질 때까지 실온으로 가온시켰다. 반응 배스를 다시 $-78^{\circ}C$ 로 냉각시킨 후 SBL 개시제를 첨가하여 노란색 물질을 수득했다. 제1 모노머("모노머 A") 반응기에 공급하고 내용물을 1시간 동안 교반하였다. 산소가 없는 메탄올 중의 폴리머 혼합물에 캐놀라를 삽입하여 반응 분취량을 수집했다. 침전된 폴리머를 Mn에 대해 GPC로 분석했다. 그 다음 디페닐 에틸렌(DPE)을 반응기에 채우고, 혼합물을 5분 동안 교반하였다. 제2 모노머("모노머 B")를 반응기에 첨가하고 혼합물을 $-78^{\circ}C$ 에서 추가의 4시간 동안 교반시켰다. 이어서 산소가 없는 메탄올을 첨가하여 켜쳤다. 반응 생성물을 메탄올에서 침전시켜 분말성 백색 침전물을 수득하고, 이를 $50^{\circ}C$ 의 오븐에서 8시간 동안 진공-건조시켜 폴리머 P-10으로서 건조 폴리머를 수득했다.

[0130] 폴리머 합성 절차 5:

[0131] 폴리머 P-11을 표 1에 기재된 물질 및 양을 사용하여 합성했다. The 모노머s 및 용매를 3회 냉동-펌프-해동하여 산소를 제거했다. 모노머를 활성화된 Al_2O_3 와 사용 전에 추가로 정제하고 약 50vol% 농도가 되도록 사이클로헥산으로 희석시켰다. 약 7-10 중량% 고형물의 반응 농도에 필요한 THF의 양을 미리 건조된 LiCl을 함유하는 반응기로 옮겼다. 내용물을 드라이아이스/이소프로판올 배스에서 $-78^{\circ}C$ 로 냉각시켰다. THF를 녹색이 관측될 때까지 0.7M 사이클로헥산 중 2차-부틸 리튬(SBL) 개시제로 적정했다. 반응 배스를 녹색이 완전히 사라질 때까지 실온으로 가온시켰다. 반응 배스를 다시 $-78^{\circ}C$ 로 냉각시킨 후 디페닐 에틸렌(DPE) 및 SBL 개시제를 첨가하여 밝은 적색 물질을 수득했다. 제1 모노머("모노머 A") 반응기에 공급했고 내용물을 4시간 동안 교반했다. 산소가 없는 메탄올 중의 폴리머 혼합물에 캐놀라를 삽입하여 반응 분취량을 수집했다. 침전된 폴리머를 Mn에 대해 GPC로 분

석했다. 제2 모노머("모노머 B")를 반응기에 첨가하고 혼합물을 -78℃에서 4시간 동안 교반했다. 이어서 산소가 없는 메탄올을 첨가하여 쉐칭했다. 반응 생성물을 메탄올에서 침전시켜 분말성 백색 침전물을 수득하고, 이를 50℃의 오븐에서 8시간 동안 진공-건조시켜 폴리머 P-11으로서 건조 폴리머를 수득했다.

표 1

폴리머	Mn (kDa)	PDI	Mn 표적 (kDa)	SBL	DPE	모노머 A	모노머 B	모노머 C
P-1(A)	30.4	1.09	2.5	18.2 mL (0.46 M)		M1 (209.1 g)	M6 (20.9 g)	
P-1(B)	36.6	1.08	3.5	11.64 mL (0.46 M)		M1 (201.7 g)	M6 (18.3 g)	
P-2	48.1	1.04	3.0	0.51 mL (0.46 M)		M2 (0.9 g)	M1 (8.4 g)	M6 (0.7 g)
P-3	41.1	1.08	3.0	0.35 mL (0.46 M)		M1 (4.6 g)	M2 (1.9 g)	M6 (0.5 g)
P-4	32.1	1.14	3.5	0.83 mL (0.46 M)		M3 (18.7 g)	M6 (1.3 g)	
P-5	27.5	1.14	2.0	0.65 mL (0.46 M)		M1 (4.8 g)	M3 (4.8 g)	M6 (0.6 g)
P-6	75.1	1.14	3.0	0.35 mL (0.46 M)		M2 (9.52 g)	M6 (0.48 g)	
P-7	36.2	1.10	3.0	0.38 mL (0.46 M)		M1 (5.3 g)	M4 (1.2 g)	M6 (0.5 g)
P-8	22.3	1.17	3.0	1.32 mL (0.46 M)		M2 (1.8 g)	M3 (16.4 g)	M6 (1.8 g)
P-9	29.7	1.05	2.5	1.00 mL (0.46 M)		M1 (13.9 g)	M7 (1.2 g)	
P-10	37.7	1.21	3.5	0.85 mL (0.46 M)	0.16 g	M1 (13.6 g)	M8 (1.4 g)	
P-11	57.7	1.07	3.5	1.15mL (0.37M)	0.16g	M5 (18.5g)	M8 (1.5g)	

Mn = 비-질소-함유 블록에 대한 Mn; PDI = 비-질소-함유 블록에 대한 PDI; Mn 표적 = 반응물 공급량을 기반으로 계산된 질소-함유 블록에 대한 Mn; SBL = 2 차-부틸 리튬; DPE = 디페닐 에틸렌.

패턴 처리 조성물 제조:

패턴 처리 조성물을, 3 중량%의 용액을 형성시키는 양으로 표 2에 기재된 폴리머를 2-헥산온에 용해시킴으로써 제조했다. 조성물을 0.2 마이크론의 초고 분자량 폴리에틸렌(UPE) 필터로 여과하였다.

[0136] 표 2

실시예	패턴 처리 조성물	폴리머 번호.	폴리머
1	PTC-1	P-1(A)	P(M1)-b-P(M6)
2	PTC-2	P-1(B)	P(M1)-b-P(M6)
3	PTC-3	P-2	P(M2)-b-P(M1)-b-P(M6)
4	PTC-4	P-3	P(M1-r-M2)-b-P(M6)
5	PTC-5	P-4	P(M3)-b-P(M6)
6	PTC-6	P-5	P(M1-r-M3)-b-P(M6)
7	PTC-7	P-6	P(M2)-b-P(M6)
8	PTC-8	P-7	P(M1-r-M4)-b-P(M6)
9	PTC-9	P-8	P(M2)-b-P(M3)-b-P(M6)
10	PTC-10	P-1(A)/P-6*	P(M1)-b-P(M6)/P(M2)-b-P(M6)
11 (비교예)	PTC-11	P-9	P(M1)-b-P(M7)
12 (비교예)	PTC-12	P-10	P(M1)-b-P(M8)
13 (비교예)	PTC-13	P-11	P(M5)-b-P(M8)

* 50/50 중량% 비율.

[0137]

리소그래픽 가공 및 패턴 처리:

[0138]

라인/공간 패턴 처리

[0139]

라인/공간 패턴을 갖는 실리콘 웨이퍼를 하기와 같이 제조하고 가공했다. 1350Å 유기 하지층 위의 220Å 실리콘-함유 반사방지 코팅(SiARC) 층의 이중층 스택(stack)을 갖는 8-인치 실리콘 웨이퍼가 제공되었다. 포토레지스트 조성물 A를 이중층 스택 위에 코팅하고 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 코터/디벨로퍼(coater/developer) 상에서 표적 레지스트 두께가 1000Å이 되도록 90℃에서 60 초 동안 소프트 베이킹했다. 포토레지스트 층을 각 웨이퍼 전체에 걸쳐 다양한 선량으로 90 nm의 피치를 갖는 라인/공간 패턴을 포함하는 레티클(reticle)을 통한 쌍극자-35Y 조명 및 1.3의 개구수(NA)를 갖는 ASML 1900i 스캐너를 사용하여 노광시켰다. 90℃에서 60 초 동안 노광후 베이킹을 수행하고, 포토레지스트 층을 n-부틸아세테이트(nBA) 현상액을 사용하여 현상하여 90 nm의 피치 및 웨이퍼 전체에 걸쳐 다양한 임계 치수(CDs)를 갖는 라인/공간 패턴을 형성했다. 대조군으로서 레지스트-패터닝된 웨이퍼 중 하나가 추가 공정 없이 SEM에 의해 관측되었고 라인들 간의 평균 간격(CD_i)을 측정했다. 다른 웨이퍼를 TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 코터/디벨로퍼 상에서 1500 rpm에서의 스핀 코팅에 의해 표 3에 명시된 각 패턴 처리 조성물로 오버코팅했다. 패턴닝된 웨이퍼를 100℃에서 60 초 동안 소프트 베이킹하고 스핀-코터 상에서 n-부틸아세테이트로 린스했다. 수득한 패턴을 SEM으로 관측하고 라인들 간의 평균 간격(CD_f)을 패턴의 중간-높이에서 측정했다. 패턴 처리 조성물에 대한 평균 수축 양 $\Delta CD (=CD_i - CD_f)$ 를 계산했다. CD_i = 45 nm에 대한 결과를 표 3에 나타내었다. 패턴 처리 전후의 노광량의 함수로서 CD를 또한 본 발명의 패턴 처리 조성물에 대해 측정하였다. 조성물에 대해 측정된 범위에 걸친 각 선량의 수축 양(ΔCD)은 실질적으로 일정한 것으로 나타났고, 낮은 근접 바이어스를 지시한다. 도 2는 패턴 처리 조성물 PTC-1에 대한 패턴 처리 전(CD_i)과 패턴 처리 후(CD_f)의 CD 대 조사 선량의 대표적인 플롯을 제공한다.

에칭률 분석

[0142]

실리콘 웨어퍼를 하기와 같이 제조하고 가공했다. 8-인치 실리콘 웨이퍼를 헥사메틸디실라잔으로 초벌칠한 후, 포토레지스트로 코팅했다. 포토레지스트 조성물을 코팅하고 90℃에서 60초 동안 소프트 베이킹하여 700 nm의 두께를 갖는 포토레지스트 필름을 형성하였다. 포토레지스트 층을 0.75의 개구 수(NA) 및 각각의 웨이퍼에 걸쳐 50 mJ/cm²의 선량을 갖는 격자 패턴을 포함하는 십자선을 통해 Dipole-35Y 조명을 갖는 ASML 1100 스캐너를 사용하여 노광하였다. 90℃에서 60 초 동안 노광후 베이킹을 수행하고, 포토레지스트 층을 n-부틸아세테이트 현상액을 사용하여 현상하였다. 웨이퍼를 표 3에 명시된 각 패턴 처리 조성물로 오버코팅하고, 100℃에서 60 초 동안 소프트 베이킹하고 n-부틸아세테이트로 현상하여 60 Å의 두께를 갖는 오버코트 필름을 형성하였다. 웨이퍼를 Plasma-Therm 790 RIE 에칭 장치(Plasma Therm Co.)를 사용하여 각각 0, 4, 8, 12 및 40초의 시간 동안 산

[0143]

소 플라즈마(6 mT 압력, 25 sscm O₂ 유량, 50 W)로 처리하였다. 필름 두께를 Thermawave 7을 사용하여 각각의 웨이퍼에 대해 측정하고 에칭 속도를 에칭 시간으로 나눈 필름 두께의 변화로서 계산하였다. 에칭 속도는 표 3에 제공되며, 이 표는 또한 각 폴리머에 대한 오니시 파라미터를 제공한다.

표 3

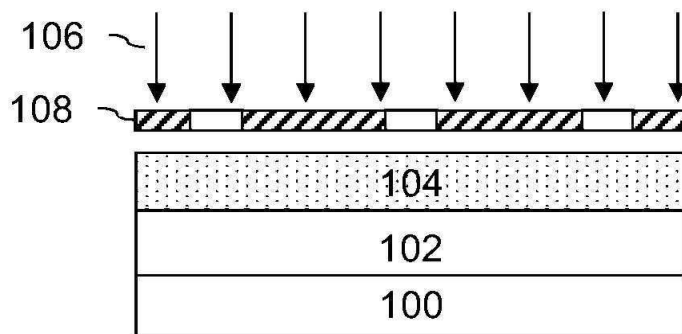
실시예	조성물	폴리머	ΔCD (nm)	에칭 속도 (Å/s)	오니시 파라미터
14	PTC-1	P-1(A)	19.9		2.01
15	PTC-2	P-1(B)	25.8	3.5	2.01
16	PTC-3	P-2	22.3	3.9	2.06
17	PTC-4	P-3	19.1		2.16
18	PTC-5	P-4	39.3		2.11
19	PTC-6	P-5	21.6		2.06
20	PTC-7	P-6	17.7		2.61
21	PTC-8	P-7	20.0		2.08
22	PTC-9	P-8	24.2		2.15
23	PTC-10	P-1(A)/P-6*	19.3		2.31**
24 (비교예)	PTC-11	P-9	16.3	4.0	2.01
25 (비교예)	PTC-12	P-10	13.3		2.11
26 (비교예)	PTC-13	P-11	17.9	7.2	3.55

* 50/50 중량% 비율.

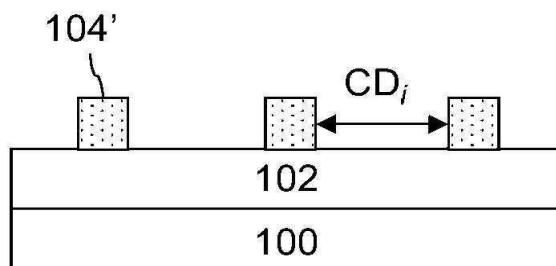
** 각각의 중량비를 기준으로 각 폴리머의 가중 평균에 의해 계산된 오니시 파라미터

도면

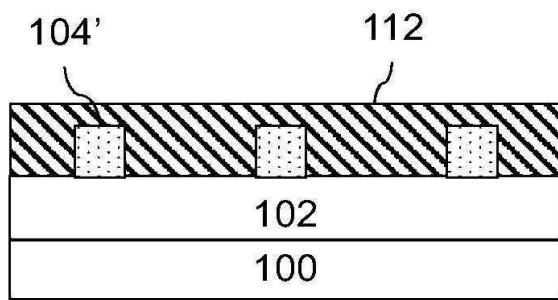
도면1a



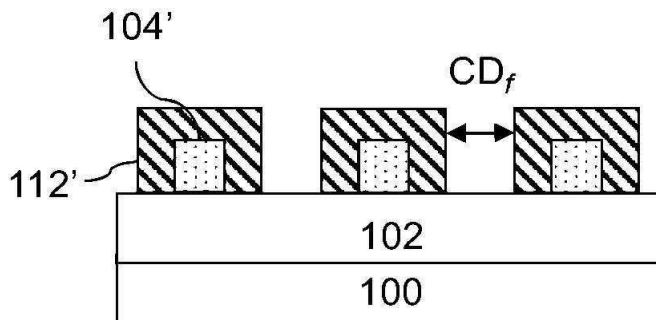
도면1b



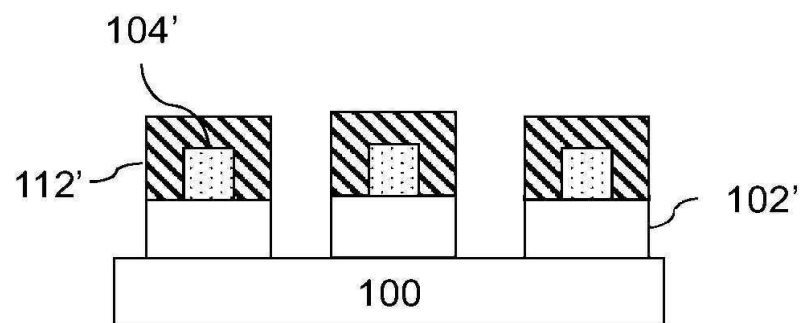
도면1c



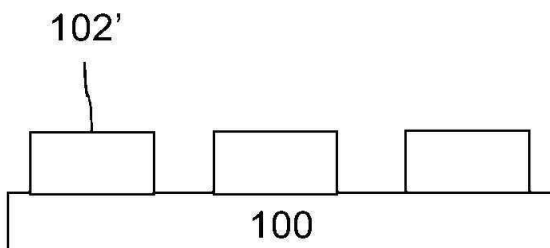
도면1d



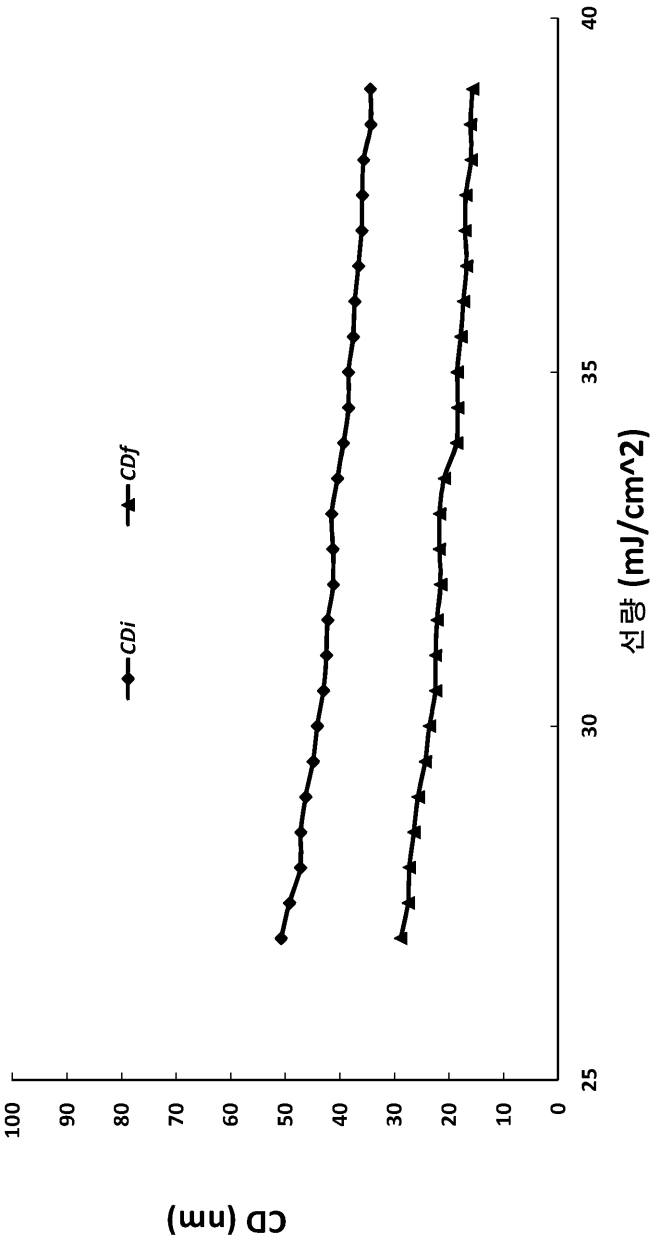
도면1e



도면1f



도면2



【심사관 직권보정사항】
【직권보정 1】
【보정항목】 청구범위
【보정세부항목】 청구항 1
【변경전】
 상기 패턴화된 피쳐
【변경후】
 상기 패턴화된 피쳐