



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

(45) 공고일자

2007년04월11일

(11) 등록번호

10-0705373

(24) 등록일자

2007년04월03일

(21) 출원번호	10-2002-7007254	(65) 공개번호	10-2003-0023604
(22) 출원일자	2002년06월07일	(43) 공개일자	2003년03월19일
심사청구일자	2005년10월24일		
번역문 제출일자	2002년06월07일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/011495	(87) 국제공개번호	WO 2001/42853
국제출원일자	2000년11월18일	국제공개일자	2001년06월14일

(81) 지정국

국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키,

(30) 우선권주장

09/455,872 1999년12월07일 미국(US)

(73) 특허권자

에이제토 엘렉토로닉 마티리알즈 가부시키가이샤
일본 도쿄도 분쿄구 혼코마고메 2초메 28-8 분쿄그린코트

(72) 발명자

파드마나반무니라트나
미국뉴저지08807브리지워터보이어드라이브4담멜랄프알
미국뉴저지08822플레밍톤컴비레인8

(74) 대리인

강승옥
김성기

(56) 선행기술조사문헌

EP0677788A EP0898201A
EP0789278A EP0735422A

* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 오현식

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 원자외선 조사에 대한 포토레지스트 조성을

(57) 요약

본 발명은 원자외선 영역에서 감광성인 신규한 포토레지스트 조성물에 관한 것으로서, 이때 포토레지스트는 포토레지스트의 가공 환경에서의 염기성 오염물에 대해서는 감성이 아니다.

특허청구의 범위

청구항 1.

- a) 알칼리 수용액에서 불용성이고, 1 이상의 산 불안정성 기 및 지환족 기를 포함하는 중합체;
 - b) 조사시 산을 발생시킬 수 있는 화합물 또는 화합물의 혼합물;
 - c) 190 nm 이상의 노출 파장에서 흡광이 없는 술포늄 및 요오도늄 화합물로부터 선택된 1 이상의 염기성 화합물; 및
 - d) 용매 조성물
- 의 혼합물을 포함하는 포토레지스트 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 조성물이 300 nm 내지 100 nm 범위의 파장에 감광성인 포토레지스트 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 중합체가 펜던트(pendant) 지환족 기를 갖는 아크릴레이트 주쇄(backbone)를 갖거나 또는 지환족 기 주쇄를 갖는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 중합체가 (a)말레산 무수물 및 (b) 치환된 지환족 단량체, 비치환된 지환족 단량체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 지환족 단량체의 공중합체이고, 상기 지환족 단량체에 치환되는 치환기는 알킬기, 카르보닐기, 카르복실기, 히드록실기 및 니트릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 5.

제3항에 있어서, 상기 중합체가 폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코(co)-2-메발로닉락톤 메타크릴레이트) 또는 폴리(말레산 무수물-코(co)-t-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트-코(co)-2-히드록시에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트-코(co)-5-노르보르넨-2-카르복실산)인 포토레지스트 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 염기성 술포늄 화합물이 구조식

$[SR_1R_2R_3]^+X_2^-$ 를 가지며,

상기 구조식에서, R_1 , R_2 및 R_3 는 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬기, 고리형 알킬기, 할로(C_1-C_{10}) 알킬기이고, 그리고

X_2 는 pK_a 값이 -3 내지 5인 염기성 음이온인 포토레지스트 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 염기성 요오도늄 화합물이 구조식

$[IR_1R_2]^+X_2^-$ 이고,

상기 구조식에서, R_1 및 R_2 는 독립적으로 C_1-C_{10} 알킬기, 고리형 알킬기, 또는 할로(C_1-C_{10}) 알킬기이고, 그리고

X_2 는 pK_a 값이 -3 내지 5인 염기성 음이온인 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 8.

제6항 또는 제7항에 있어서, X_2 가 히드록실, OR, OCOR 및 OCOO로부터 선택된 것이며, 여기에서 R은 C_1-C_4 알킬인 포토레지스트 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 상기 염기성 술포늄 또는 요오도늄 화합물이 트리메틸 술포늄 히드록시드 또는 디메틸요오도늄 히드록시드인 포토레지스트 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 염기성 술포늄 화합물이 산을 생성할 수 있는 화합물에 대해서 5 몰% 내지 50 몰%의 양으로 존재하는 것인 포토레지스트 조성물.

청구항 11.

- a) 기판을 제1항의 포토레지스트 조성물 필름으로 코팅하는 단계;
- b) 기판을 소성(baking)시켜 실질적으로 용매를 제거하는 단계;
- c) 포토레지스트 필름을 이미지 형성 방식(imagewise)으로 조사하는 단계;
- d) 포토레지스트 필름을 소성시키는 단계; 및
- e) 알칼리 현상액을 사용하여 조사된 포토레지스트 필름을 현상시키는 단계

를 포함하는 양성 포토레지스트 조성물을 이미지화하는 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 포토레지스트 필름을 100 nm 내지 300 nm 범위 파장의 광을 이용하여 이미지 형성 방식으로 조사시키는 것인 방법.

청구항 13.

제11항에 있어서, d)단계에서의 가열은 90 °C 내지 150 °C의 온도 범위로 30초 내지 180초 동안 핫플레이트(hot plate) 상에서 또는 15분 내지 40분 동안 오븐에서 실시하는 것인 방법.

청구항 14.

제11항에 있어서, 알칼리 현상액이 테트라메틸 암모늄 히드록시드의 수용액을 포함하는 것인 방법.

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 원자외선 영역에서의 조사에 감광성인 포토레지스트 조성물, 구체적으로 100-300 나노미터(nm)의 범위에서 감광성인 양성 작용성 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

포토레지스트 조성물은 컴퓨터 칩 및 집적 회로의 구성에서와 같은 소형화된 전자 부품을 제조하는 마이크로리소그래피 (microlithography) 공정에 사용된다. 통상, 이러한 공정에서, 포토레지스트 조성물 필름의 얇은 피복물을 기판 재료, 예를 들어 집적 회로를 제조하는데 사용되는 실리콘 웨이퍼에 먼저 도포한다. 이후 피복된 기판을 소성시켜 포토레지스트 조성물에 있는 임의 용매를 증발시키고 피복물을 기판에 고정시킨다. 기판에 피복된 포토레지스트는 이후 조사에 대해 이미지 형성 방식(imagewise)으로 노광시킨다.

조사 노출은 피복된 표면의 노광 영역에서 화학적 변형을 유발시킨다. 가시광, 자외선, 전자빔 및 X-선 조사 에너지는 마이크로미소그래피 공정에 오늘날 통상적으로 사용되는 조사 형태이다. 이러한 이미지 형성 방식의 노광 이후, 피복된 기판을 현상액으로 처리하여 용해한 후 포토레지스트의 조사선에 노광된 부분 또는 노광되지 않은 부분 중 하나를 제거한다.

반도체 장치의 소형화 경향은 더욱 더 작은 과정의 조사에 감광성인 새로운 포토레지스트를 사용하도록 하고 있으며, 복잡한 다단계 시스템을 이용하여 이러한 소형화와 관련된 어려운 점들을 극복하도록 하고 있다.

포토레지스트 조성물에는 음성 작용성 및 양성 작용성의 2가지 형태가 있다. 음성 작용성 포토레지스트 조성물은 조사에 대해 이미지 형성 방식으로 노광되며, 조사에 대해 레지스트 조성물이 노출되는 영역은 현상액에 대해 덜 가용적(예를 들어, 가교 반응 발생)인 반면, 포토레지스트 피복부의 노출되지 않은 영역은 상대적으로 상기 현상액에 가용성인 상태로 남아있다. 따라서, 노출된 음성 작용성 레지스트를 현상액으로 처리하면 포토레지스트 피복의 비 노출 영역을 제거하고 피복부의 음각상을 생성함으로써, 포토레지스트 조성물이 증착되는 하층 기판 표면의 소정의 부분을 드러낸다.

한편, 양성 작용성 포토레지스트 조성물은 조사에 대해 이미지 형성 방식으로 노출시키면, 조사에 대해 노출된 포토레지스트 조성물의 영역이 현상액에 대해 보다 가용적(예를 들어, 재배열 반응 발생)이 되는 반면, 노출되지 않은 영역은 상대적으로 상기 현상액에 불용성인 상태로 남아있다. 따라서, 노출된 양성 작용성 포토레지스트를 현상액으로 처리하면 포토레지스트 피복의 노출 영역을 제거하고 피복부의 양각상을 생성한다. 따라서, 하층 기판 표면의 소정의 부분이 드러난다.

양성 작용성 포토레지스트 조성물은 통상 음성 작용성 레지스트에 비해 분해 성능이 우수하고 패턴 전달 특성이 보다 우수 하므로 현재 음성 작용성 레지스트 보다 선호되고 있다. 포토레지스트 분해능은 노광 및 현상 후 레지스트 조성물이 포토마스크로부터 기판으로 높은 이미지 가장자리가 매우 정확하게 전달될 수 있는 최소한의 특징으로 정의한다. 오늘날의 수많은 산업 분야에 적용하려면, 1 마이크론 이하의 레지스트 분해능이 필요하다. 또한, 현상된 포토레지스트 벽 프로필이 기판에 대해 수직에 가까운 것이 거의 항상 바람직하다. 레지스트 피복부의 현상된 영역과 현상되지 않은 영역의 경계 획정은 마스크 이미지를 기판상으로 정확하게 패턴 전달하는 것으로 해석된다. 소형화에 대한 압력이 장치상의 임계 디멘션을 감소시키는 것처럼 경계 획정은 보다 임계적이 된다.

단파장(약 100 nm 내지 약 300 nm)에 대해 감광성인 포토레지스트를 0.5 미크론 이하(subhalfmicron)의 기하학이 요구되는 곳에 사용할 수 있다. 비방향족 중합체, 광산(photoacid) 발생기, 임의로 가용성 억제제 및 용매를 포함하는 포토레지스트가 특히 바람직하다.

고분해능의, 화학적으로 증폭된 원자외선(100 ~ 300 nm) 양성 및 음성 톤의 포토레지스트는 1/4 미크론 이하의 기하구조를 갖는 이미지를 패턴화하는데에 사용할 수 있다. 오늘날까지, 소형화에서 현저한 발전을 보여준 3개의 주된 원자외선(uv) 노광 기술이 있으며, 이것들은 248 nm, 193 nm 및 157 nm에서 복사선을 방출하는 레이저이다. 상기 포토레지스트의 예들은 다음의 특허들에 나타나 있으며 본원 발명에 참고문헌으로 인용되어 있다: 미국 특허 제4,491,628호, 미국 특허 제5,350,660호, 미국 특허 제5,843,624호 및 영국 특허 제2320718호. 248 nm에서의 포토레지스트는 통상 치환된 폴리히드록시스티렌 및 이의 공중합체를 주된 구성요소로 한다. 반면에, 193 nm 노광에서의 포토레지스트는 비방향족 중합체를 필요로 하는데, 방향족은 이 과정에서 뭉툭하기 때문이다. 방향족을 갖지 않았으므로 순실된 에칭 저항(etch resistance)을 대체하기 위해 통상 지환족 탄화수소가 중합체에 혼입된다. 157 nm에서의 포토레지스트 감광성은 불소화 중합체를 사용할 수 있는데, 이는 상기 과정에서 거의 빛을 투과한다.

단일한 광 생산 양성자가 수개의 산 불안정기를 축매적으로 절단하는 화학적으로 증폭된 레지스트를 1/4 미크론 이하 디자인 규칙(sub quarter-micron design rule)에 적용가능한 광리소그래피에서 사용한다. 축매 반응의 결과, 생성된 레지스트의 감광성은 통상의 노블락-디아조나프토퀴논 레지스트와 비교하여 매우 높다. 그러나 화학적으로 증폭된 레지스트는 소위 시간 지연 효과를 나타내는 단점이 있다. 화학적으로 증폭된 시스템을 주성분으로 하는 포토레지스트는 중합체 및 광활성 화합물을 포함한다. 노광시 광활성 화합물은 분해되어 산을 형성한다. 그러나, 생성된 산은 노출 영역으로부터 비노출 부분으로 확산되어 이미지 특성 및 분해능의 손실을 유발한다. 산 확산은 이미지화된 포토레지스트의 디멘션 및 불량한 공정 허용정도를 변화시키는 결과를 낳는다. 또 다른 것은, 산의 증발에 의해 또는 클린룸(clean room) 아민 불순물과의 반응에 의해 잠재적 이미지의 표면상에 광생성 산이 손실되는 것이다. 노광과 노광후의 소성 단계사이의 시간 지연이 있을 때 표면상의 산 손실은 노출 부위에서 심각한 표면 불용성 층을 형성하게 한다. 이러한 화학적으로 증폭된 물질의 문제점은 S.A.MacDonald et al. "Airborne Chemical Contamination of a Chemically Amplified Resist", in Advances in Resist Technology and Proceedings of SPIE 1466, 2-12(1991) 및 H.Ito. "Deep-UV Resist: Evolution and Status", Solid State Technology pp164-173 1996.을 비롯한 수 명의 권위자에 의해 논문화되었다. 예를 들어, 클린룸 환경에서 노광후 10 ppb 정도의 낮은 암모니아 농도가 남은 레지스트는 T-탑(top)(노광 영역 표면상의 불용성 레지스트층)를 현상

시키고 임계 디멘션 변화를 일으킨다. 이러한 화학적으로 증폭된 레지스트의 단점들은 (1) 클린룸 대기에서 염기 오염물에 의해 레지스트의 노출 영역 표면의 산의 중성화 또는 산의 손실, 및 (2) 노광 단계와 현상 단계 사이에 노출 영역으로부터 비 노출 영역으로 산의 확산 때문이다.

화학적으로 증폭된 레지스트와 관련된 문제점들을 조절하기 위한 수개의 방법이 제안되고 있으며 제조시 사용된다. 직렬식 공정은 레지스트가 노광후 노광 소성과 현상 단계 사이의 어떠한 지연도 허용하지 않고 연속적으로 가공되거나 종종 클린룸 환경으로 둘러싸여 있는데 이것이 하나의 상기 방법이다. 이것은 리소그래피 도구 뿐 아니라 중단 없는 사전 생산 스케줄의 투자를 포함한다. 다른 접근 방법은 상부피복부, 레지스트 필름상에 피복된 수십 나노미터의 중합 필름을 자주 이용하는 것이다. 필름은 레지스트와 클린룸 대기 사이의 장벽층으로서 작용한다. O. Nalamasu et al. J. Photopolym. Sci. Technol. Vol.4, p.299, (1991)에 개시되어 있다. 그러나 이러한 방법은 노출된 영역과 비노출된 영역 사이의 산의 확산을 조절하지 않으며 레지스트 공정 중에 추가 단계를 포함하므로 바람직하지 않다. 또 다른 방법은 유리 전이 온도 이상에서 레지스트 필름을 어니얼링(annealing)시키는 개념을 사용하며, 이는 H. Ito et al. Proc. SPIE. Vol.1925, P65(1993)에 개시되어 있다. 유리 전이 온도 이상에서 소성시킴으로써, 레지스트 필름을 가지고 있지 않은 부피가 감소되고 산의 확산이 보다 제한된다. 그러나 결합 수지의 유리 전이 온도를 최적화 하는 것이 필요하므로 표준 소성 조건에 비해 너무 낮지도 않고 너무 높지도 않다. 이것은 때때로 레지스트 콘트래스트(contrast)를 희생하여 실시한다. 산의 확산 뿐 아니라 T-탑의 형성을 조절하는 레지스트에의 첨가제 혼입이 또한 보고되고 있으며 T-탑을 제거하기 위한 가장 효과적인 방법일 것인데, 이는 상기 레지스트가 추가적인 공정 단계가 필요하지 않고 고전적인 레지스트 화학의 강한 개변을 자주 포함하지 않기 때문이다 [H.Roeschert et al. Proc. SPIE, Vol. 1672, p33(1992)].

첨가물은 수산화암모늄 또는 아민과 같은 단순 염기 화합물일 수 있다. 아민은 산 스카벤저로 작용하여 비노출 영역에로의 확산을 감소시킨다. 그러나, 부작용으로서, 레지스트 감광성을 일반적으로 감소하며, 따라서 화학적으로 증폭된 레지스트에 특징적인 효율 장점을 감소시킨다. 또한, 감광성이 허용되지 않게 되기 전에 첨가될 수 있는 염기의 양에는 한계가 있다.

잠재적 이미지를 안정화시키는 비감광성 염기 화합물에 비해 감광성 염기 화합물의 첨가[미국 특허 제5,525,453호 및 S. Runato et al. J. Photopolym. Sci. & Tech. Vol.8, p543-553(1995)]는 감광성을 손상하지 않고 산 스카벤징 효과를 나타내는 장점을 제공한다. 감광성 염기는 노광시에 상응하는 중성의 분절로 효과적으로 분해하지만 비노출된 영역에서는 손상없이 남아있다.

화학적 증폭 메카니즘의 포토레지스트는 248 nm 및 193 nm 적용에 이용된다. 그러나, 248 nm에서 적용가능한 레지스트 물질은 248 nm 적용에서 사용되는 폴리(4-히드록시스티렌) 주성분의 중합체의 높은 흡광 때문에 193 nm에서 사용될 수 있다. 193 nm 적용은 통상 비방향족 화합물을 필요로 한다. 열린 사슬 지방족 수지는 매우 높은 에칭 속도 때문에 사용될 수 없다. 주쇄 중의 트리시클로도데실 및 아다만탄 또는 시클로올레핀과 같은 부쇄에서의 중합체 포함 고리구조(annelated structure)가 폴리(4-히드록시스티렌) 중합체에 근접한 에칭 내성을 제공하는 것으로 보여진다[Nakano et al. Proc. SPIE 3333, 43(1998), Nozaki et al. J. Photopolym. Sci. & Tech. Vol.9, 11(1998), T. I. Wallow et al. Proc. SPIE 3333, 92(1998), 및 J. C. Jung et al. Proc. SPIE 3333, 11,(1998)]. 흡수 이유에 대해, 248 nm에서 사용된 첨가제가 193 nm 적용에에서 사용될 수 없다는 것이다. 본 발명은 수지, 광활성 화합물 및 첨가제의 새로운 조합을 다루고 있으며, 이것은 지연 시간 안정성을 증강시킨다.

산 확산의 문제점에 대한 해결책은 미국 특허 제5,525,453호 및 미국 특허 제5,843,319호에서 개시한 바와 같이 a) 물에서 불용성이지만 알칼리 수용액에서 가용성인 결합체 b) 산과 적어도 하나 이상의 결합 절단성을 갖는 화합물, c) 조사시 산을 생성할 수 있는 화합물 및 d) 염기성 암모늄 화합물 또는 염기성 술포늄 화합물을 포함하는 시스템에 대해 이미 제공되어 있다.

본 발명은 300 nm 내지 100 nm 사이의 파장에서 감광성인 화학적으로 증폭된 시스템에 대한 것이며, 선행 기술에 비해 보다 적은 성분을 포함하므로 제조 공정을 단순화할 수 있고, 상이한 중합체를 가지며 게다가 a) 알칼리 수용액에 불용성이고 1 이상의 산 불안정 기를 포함하는 중합체, b) 조사시에 산을 발생할 수 있는 화합물 및 c) 감광성 염기성 술포늄 및/ 또는 요오도늄 화합물을 포함한다. 본 발명은 중합체가 추가적인 억제 성분을 사용하지 않고 물 또는 알칼리성 현상제에 내부적으로 용해되는 것을 억제하는 점에서 선행 기술과 구별된다. 중합체는 200 nm 이하에서의 노출에 특히 적합한데 이는 상기 조사 파장에서 흡수하는 방향족 작용기를 포함하지 않는 것이 바람직하기 때문이다. 지환족 작용기 또는 불소화 중합체를 포함하는 중합체가 특히 바람직하다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 개요

본 발명은 원자외선에서의 조사에 감광성인 신규한 포토레지스트 조성물, 특히 100-300 나노미터(nm)의 범위에서 감광성인 양성 작용성 포토레지스트에 관한 것이다. 포토레지스트 조성물은 a) 알칼리성 수용액에서 불용성이고 1 이상의 산 불안정 기를 포함하는 중합체, b) 조사시에 산을 발생할 수 있는 화합물 또는 화합물의 혼합물, c) 술포늄 및 요오도늄 화합물로부터 선택되는 1 이상의 감광성 염기성 화합물 및 d) 용매를 포함한다. 포토레지스트는 193 nm 또는 157 nm에서의 광 파장으로 조사하는 것이 바람직하다. 감광성 염기성 화합물은 트리알킬술포늄 히드록시드 또는 디알킬요오도늄 히드록시드가 바람직하다. 본 발명은 또한 a) 기판을 신규한 포토레지스트 조성물로 피복하는 단계, b) 기판을 소성시켜 실질적으로 용매를 제거하는 단계, c) 포토레지스트 필름을 이미지 형성 방식으로 조사하는 단계, d) 포토레지스트를 소성시키는 단계, 및 e) 조사된 필름을 알칼리성 현상액을 이용하여 현상시키는 단계를 포함하는 신규한 양성 포토레지스트 조성물을 이미지화하는 공정에 관한 것이다.

본 발명의 상세한 설명

본 발명은 원자외선에서 조사에 감광성인 포토레지스트 조성물, 특히 100-300 나노미터(nm)의 범위에서 감광성인 양성 작용성 포토레지스트에 관한 것이다. 포토레지스트 조성물은 a) 알칼리성 수용액에서 불용성이고 1 이상의 산 불안정 기를 포함하는 중합체, b) 조사시에 산을 발생할 수 있는 화합물 및 c) 감광성 염기성 술포늄 및/또는 요오도늄 화합물을 포함한다. 포토레지스트는 193 nm 또는 157 nm에서의 광 파장으로 조사하는 것이 바람직하다.

본 발명의 중합체는 중합체를 알칼리성 수용액에서 불용성으로 만들고 상기 중합체가 산에 의해 촉매화 될 때 중합체를 탈보호하는 기들을 가지고 있는 것이며, 이때 중합체는 이후 알칼리성 수용액에서 가용성이 된다. 상기 중합체는 예를 들어 미국 특허 제5,843,624호, 미국 특허 제5,879,857호, WO 97/133,198호, 유럽 특허 789,278호 및 영국 특허 제2,332,679호에 개시되어 있으나 이에 한정되지 않는다. 193 nm에서 조사하기에 바람직한 중합체는 치환된 아크릴레이트 및 시클로올레핀이다.

지환족 부를 가진 메타크릴레이트를 주성분으로 하는 중합체를 사용할 수 있으며, 지환족기는 아다만틸, 트리시클로데실, 이소보르닐 및 멘틸을 사용할 수 있다. 상기 중합체는 다음 참고문헌에 기재되어 있다: R. R. Dammel et al., Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p144,(1998), Yamana et al., Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p32,1998, Nozaki et al. Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35, p528,(1996). 및 Nozaki et al., Chem. Master, Vol.6, p1492,(1994). 이들 중합체의 예들은 폴리(2-메틸-2-아다만탄 메타크릴레이트-코-메발로닉 락톤 메타크릴레이트), 폴리(카르복실-테트라시클로도데실 메타크릴레이트-코-테트라하이드로파라닐카르복실테트라시클로도데실 메타크릴레이트), 폴리(트리시클로데실아실레이트-코-테트라하이드로파라닐메타크릴레이트-코-메타크릴산). 폴리(3-옥소시클로헥실 메타크릴레이트-코-아다만틸메타크릴레이트)를 들 수 있다.

시클로올레핀은 노르보르넨 및 테트라시클로도데센 유도체와 함께 개환 치환(metathesis), 자유 라디컬 중합에 의해 또는 금속 유기 촉매를 사용하여 중합시킬 수 있다. 시클로올레핀 유도체들은 말레산 무수물 또는 말레이미드 또는 이들의 유도체들과 공중합될 수도 있다. 상기 중합체들은 참고문헌 M-D. Rahman et al, m Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3678, p1193(1999); J. C. Jung et al, m Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p11,(1998); M-J. Bowden et al., J. Photopolym, Sci, m & Tech., Vol.12, No.3, p423(1999); C. G. Wilson et al., Advances in Resist Technology and Processing, SPIE, Vol.3333, p425,(1998)에 개시되어 있다. 이들 중합체들의 예들은 폴리((t-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트-코-2-히드록시에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트-코-5-노르보넨-2-카르복실산-코-말레산 무수물), 폴리(t-부틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트-코-이소보르닐-5-노르보넨-2-카르복실레이트-코-2-히드록시에틸 5-노르보넨-2-카르복실레이트-코-5-노르보넨-2-카르복실산-코-말레산 무수물), 폴리(테트라시클로도데센-5-카르복실레이트-코-말레산 무수물) 등을 들 수 있다.

중합체의 분자량은 소정의 리소그래피 성능 및 사용된 화학 형태에 근거하여 최적화된다. 통상적으로, 분자량이 3,000 내지 30,000의 범위이고 다중분산성(polydispersity)은 1.1 내지 5이고, 바람직하게는 1.5 내지 2.5이다.

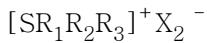
산 발생 감광성 화합물의 적절한 예로는 오늄염, 예를 들어, 디아조늄염, 요오도늄염, 술포늄염, 할라이드 및 에스테르를 포함하지만, 조사시에 산을 발생하는 임의의 감광성 화합물을 사용할 수 있다. 오늄염은 통상 유기 용매에서 가용성 형태로 사용되며, 대부분 요오도늄 또는 술포늄 염이고, 이들의 예로는 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 술포네이트, 디페닐요오도늄 노나플루오로부탄술포네이트, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄 노나플루오로부

탄술포네이트 등을 들 수 있다. 조사시에 산을 형성하는 다른 화합물이 사용될 수 있으며, 예를 들어 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 치환된 2-피론을 들 수 있다. 폐놀성 술품 에스테르, 비스-술포닐메탄, 비스-술포닐메탄소르 비스-술포닐디아조메탄이 또한 바람직하다.

첨가제 자체로 현 조성물에 사용되는 감광성 염기성 술포늄염은 당업계에 공지된 것이지만, 본 발명에서 특정된 성분과의 배합물로는 신규하다. 미국 특허 제5,523,453호는 술포늄염의 용도 및 합성을 개시하고 있다. 술포늄 및 요오도늄염이 모두 우수한 용해도, 열안정성을 가지는 것이 바람직하며, 노광 파장에서 우수한 투과율을 가지는 것이 바람직하다. 포토레지스트 조성물이 300 nm 이하의 파장 조사로 노출되는 경우에, 오늄염은 최소한도의 방향족성을 가지며, 예를 들어 최소량의 폐닐기가 있을 것이다. 따라서, 폐닐술포늄 또는 요오도늄 염이 사용되지만, 알킬술포늄 또는 요오도늄염이 바람직하다. 술포늄 또는 요오도늄염은 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다.

순수하게 지방족인 치환체를 가진 또는 방향족 치환으로 한정된 알킬 술포늄 또는 요오도늄 염들은 190 nm 이상의 노광 파장에서 흡광이 없거나 거의 없다. 따라서 이들은 포토레지스트를 보다 뭉툭하게 하지 않으며, 이는 리소그래피적으로 바람직하다. 왜냐하면 보다 흡광이 많이 일어나면 레지스트 구조의 벽 각상에 나쁜 충격을 가지기 때문이다. 오늄염이 흡광을 전혀 가지지 않으면, 노광하에서 불활성일라고 예상하게 된다. 그러나, 염기성 오늄염은 여전히 광 작용에 의해 중성화되는 것을 놀랍게도 발견하였으며, 이것은 비-광중화 염기들과 비교하여 동량의 오늄염 염기가 낮은 투여를 요구한다는 것으로부터 알 수 있는 바와 같다. 이론에 얹매이려는 것은 아니지만, 광중성화는 포토레지스트 내 다른 흡수 성분에 의한 오늄염의 중감화 메카니즘을 통해 발생하는 것이라 생각된다. 따라서, 포토레지스트에 흡수성을 거의 또는 전혀 추가하지 않는 감광 염기로 포토레지스트를 제조하는 것이 가능하다. 자연 안정성에서의 기대치 않은 효과 및 기대치 않은 향상은 종래의 기술에 비해 우수한 개선점이 된다.

감광 염기성 술포늄염은 아래와 같은 구조를 갖는다.



상기 구조식에서, R_1 , R_2 , R_3 는 독립적으로 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 알킬기, 고리형 알킬기, 할로 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 알킬기, 아릴, 헤테로아릴기 또는 치환 아릴기이며,

X_2 는 pK_a 값이 -3 내지 5인 염기 음이온이다.

아릴기는 바람직하게는 폐닐이다. 치환 아릴은 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬, 할로겐 또는 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 알콕시로 단일, 이중 또는 삼중 치환된 것이다. X_2 는 히드록실, 또는 OR, OCOR 또는 OC₂O를 나타내며, 여기에서 R은 (C_1-C_4) 알킬이다. 바람직하게는, 트리알키술포늄 히드록시드가 사용되며, 더욱 바람직하게는 트리메틸술포늄 히드록시드가 사용된다.

감광 염기성 요오도늄염은 아래의 구조를 갖는다.



상기 구조식에서, R_1 , R_2 는 독립적으로 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 알킬기, 고리형 알킬기, 할로 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 알킬기, 아릴, 헤테로아릴기 또는 치환 아릴기이며,

X_2 는 pK_a 값이 -3 내지 5인 염기 음이온이다.

아릴기는 바람직하게는 폐닐이다. 치환 아릴은 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬, 할로겐 또는 $(\text{C}_1-\text{C}_{10})$ 알콕시로 단일, 이중 또는 삼중 치환된 것이다. X_2 는 히드록실, 또는 OR, OCOR 또는 OC₂O를 나타내며, 여기에서 R은 (C_1-C_4) 알킬이다. 바람직하게는, 디알킬요오도늄 히드록시드가 사용되며, 더욱 바람직하게는 디메틸요오도늄 히드록시드가 사용된다.

감광 염기의 양은 광산 발생기에 대해서 5 몰% 내지 90 몰%이다. 더욱 바람직하게는 10 몰% 내지 50 몰%가 사용된다.

본 발명의 고체 성분은 유기 용매 내에서 용해된다. 용매 또는 용매 혼합물 내의 고체량은 약 5 중량% 내지 약 50 중량%이다. 중합체는 고체의 5 중량% 내지 90 중량%일 수 있고, 광산 발생기는 고체의 2 중량% 내지 약 50 중량%일 수 있다. 이러한 포토레지스트에 대한 적당한 용매에는, 프로필렌 글리콜 모노-알킬 에테르, 프로필렌 글리콜 알킬(예를 들어, 메틸) 에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 크실렌, 디글리, 아밀 아세테이트, 에틸 락테이트, 부틸 아세테이트, 2-헵탄온, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트 및 이들의 혼합물이 포함된다.

용액이 기판에 피복되기 전에, 착색제, 비-화학선 염료, 줄무늬 방지제, 가소제, 접착 촉진제, 코팅 보조제, 가속제 및 계면 활성제와 같은 첨가제가 포토레지스트 조성물에 첨가될 수도 있다. 특정 파장 범위의 에너지를 상이한 노출 파장으로 변환시키는 감광제가 포토레지스트 조성물에 첨가될 수도 있다.

준비된 포토레지스트 조성물 용액은 침지법, 스프레이법, 와류법, 스픈 코팅법을 비롯한 포토레지스트 분야에서 사용되는 종래의 임의의 방법에 의해 기판에 가해질 수 있다. 예를 들어, 스픈 코팅할 경우, 사용되는 스플링 장비의 유형 및 스플링 공정에 대해 허용되는 시간량의 조건 하에서, 원하는 두께의 피복부를 제공하기 위해, 레지스트 용액은 고체 함량 퍼센트에 대해 조절될 수 있다. 적당한 기판은, 실리콘, 알루미늄, 중합체 수지, 실리콘 디옥시드, 도핑 실리콘 디옥시드, 실리콘 니트라이드, 탄탈, 구리, 폴리실리콘, 세라믹, 알루미늄/구리 혼합물, 갈륨 아르세나이드 및 기타 이러한 III/V 족 성분을 포함한다. 포토레지스트는 반사 방지 피복부 위에 피복될 수도 있다.

상기 절차에 의해 생성된 포토레지스트 피복부는 알루미늄/알루미늄 산화물 피복된 웨이퍼에 도포되기에 특히 적당한데, 이는 마이크로프로세서 및 기타 소형 접적 회로 부품의 제조에 활용된다. 실리콘/실리콘 디옥사이드 웨이퍼가 사용될 수도 있다. 기판은 다양한 중합체 수지, 특히 폴리에스테르와 같은 투명한 중합체를 포함할 수도 있다.

다음에, 포토레지스트 조성물 용액은 기판에 피복되고, 기판은 약 30 초 내지 약 180 초 동안 핫 플레이트 상에서 또는 약 15 분 내지 약 90 분 동안 대류 오븐 내에서 약 70 °C 내지 약 150 °C의 온도로 열처리된다. 이 온도 열처리는 고체 성분의 실질적인 열열화(熱劣化)를 야기하지 않으면서 포토레지스트 내에 잔류하는 용매의 농도를 저하시키기 위해 선택된다. 대체로 용매의 농도는 최소화되는 것이 요망되며, 실질적으로 모든 용매가 증발하고 0.5 마이크론(마이크로미터) 정도의 두께를 갖는 얇은 포토레지스트 조성물 피복부가 기판에 잔존하게 될 때까지 이 제1 온도 열처리가 행해진다. 바람직한 실시 예에서, 온도는 약 95 °C 내지 약 120 °C이다. 열처리는 용매 제거의 변화 속도가 상대적으로 미미하게 될 때까지 행해진다. 온도 및 시간 선택은 사용자가 요구하는 포토레지스트 특성, 사용되는 장비 및 영리적으로 요구되는 피복 시간에 좌우된다. 다음에, 피복 기판은 적당한 마스크, 음극판, 스텐실, 템플레이트 등을 사용하여 생성된 임의의 원하는 패턴으로 되어 있는, 파장이 약 100 nm(나노미터) 내지 약 300 nm인 화학선 조사, 예를 들어 자외선 조사, 전자빔, 이온빔 또는 레이저 조사에 이미지 형성 방식으로 노광시킨다.

다음에, 현상 전에 노광후 제2 소성 또는 열처리를 포토레지스트에 행한다. 가열 온도는 약 90 °C 내지 약 150 °C, 더욱 바람직하게는 약 100 °C 내지 약 130 °C이다. 가열은 핫 플레이트 상에서, 약 30 초 내지 약 2 분, 더욱 바람직하게는 약 60 초 내지 약 90 초, 대류 오븐에 의해 약 30 내지 약 45 분 동안 행해질 수 있다.

노광 포토레지스트 피복 기판은 현상 용액에 침지함으로써 이미지 형성 방식으로 노광된 영역을 제거하도록 현상되거나, 스프레이 현상 공정에 의해 현상된다. 용액은 바람직하게는 예를 들어 질소 폭발 교반에 의해 교반된다. 노광 영역으로부터 모든 또는 거의 모든 포토레지스트 피복부가 용해될 때까지, 기판은 현상제 내에 머무르게 된다. 현상제는 암모늄 또는 알칼리 메탈 헤드록시드 수용액을 포함한다. 바람직한 한 현상제는 테트라메틸 암모늄 헤드록시드 수용액이다. 현상 용액으로부터 피복 웨이퍼를 제거한 후에, 피복부의 접착성 및 에칭 조건에 대한 화학적 저항성 및 기타 성질을 향상시키기 위해 선택적인 현상후 열처리 또는 소성을 행할 수도 있다. 현상후 열처리는 피복부의 연화점 미만의 온도에서의 피복부 및 기판의 오븐 소성 또는 UV 경화 공정을 포함할 수 있다. 산업용례에서, 특히 실리콘/실리콘 디옥사이드형 기판 상에 마이크로 회로 유닛을 생성하는 용례에서, 현상된 기판은 베퍼링 처리된 헤드로플루오르산 주성분의 에칭 용액 또는 건조 에칭을 사용하여 처리될 수 있다. 본 발명의 포토레지스트 조성물은 산 기초 에칭 용액에 내성을 가지며, 기판의 노광 포토레지스트 피복 영역에 대한 효과적인 보호를 제공한다.

이하의 특정 실시예들은 본 발명의 조성물을 제조하고 사용하는 방법을 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명의 범위를 제한하거나 한정하는 것이 결코 아니며, 본 발명을 행하기 위해 절대적으로 사용되어야 하는 조건, 변수 또는 값들을 제공하는 것으로 이해되어서는 아니된다. 별다른 언급이 없는 한, 모든 부 및 퍼센트는 중량부 및 중량 퍼센트이다.

실시예

비교예 1

폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코-2-메발로닉락톤 메타크릴레이트) 119.995 g, 디페닐 요오도늄 모나플루오로부탄술포네이트 4.932 g, 디에탄올아민(광산 발생기에 대한 비감광 염기 7.97 몰%) 0.07803 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 0.13044 g을 에틸 락테이트 952.966 g 내에 용해시켜 포토레지스트 용액을 마련하였다. 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하였다. 개별적으로, 실리콘 기판 상에 하측 반사 방지 코팅(B.A.R.C) 용액(미국 뉴저지 소재 Clariant Corporation으로부터 입수 가능한 ArF-1)을 스핀 코팅하여 하측 반사 방지 코팅 실리콘 기판을 마련하였고, 이것을 60 초 동안 200 °C에서 소성하였다. B.A.R.C 필름 두께는 82 nm로 유지하였다. 다음에, 포토레지스트 용액을 B.A.R.C 코팅 실리콘 기판에 피복하였다. 스핀 속도는 포토레지스트 필름의 두께가 451 nm가 되도록 조절하였다. 레지스트 필름은 60 초 동안 115 °C에서 소성하였다. 다음에, 석영 쌍마스크 상에 크롬을 사용하여 193 nm ISI 미니스테파(개구 수치가 0.6이고 밀착성이 0.7인 것임) 상에서 노광시켰다. 노광 후에, 웨이퍼를 60 초 동안 110 °C에서 노광 후 소성하였다. 현상은 2.38 중량% 테트라메틸 암모늄 히드록시드 수용액을 사용하여 60 초 동안 행하였다. 다음에, 주사 전자 현미경에서 라인 패턴 및 공간 패턴을 관찰하였다. 지연 시간 분석:지연 시간 안정성을 테스트하기 위해, 노광 후 웨이퍼를 코팅 트랙(암모니아 농도는 3 ppb 미만인 것임)에서 10 분, 30 분, 60 분 및 120 분 동안 유지하였고, 그 후 현상 단계 직전에 노광 후 소성을 행하였다. 지연 시간이 없으면, 제조된 포토레지스트 제제는 12 mJ/cm²의 감도를 가졌으며 T-톱 없이 0.13 μm 의 선분해능을 가졌다. 노광과 노광 후 소성 온도 사이에서 지연 시간이 없는 경우, 윤곽은 직선형이었고, T-톱이 없었다. 그러나, 30 분 이상의 지연 시간이 있는 경우, 심각한 T-톱이 관찰되었다.

비교예 2

중합체(말레산 무수물 100부, t-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트 85부, 2-히드록시에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트 10부 및 5-노르보르넨-2-카르복실산 5부로 제조된 것임) 3.49 g, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트 0.042 g, 1,2,3-트리메틸-6-아자비시클로[3.2.1] 옥탄(광산 발생기에 대해 비감광 염기 30 몰%임) 1 중량% 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA) 용액 0.467 g 및, 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 10 중량% PGMEA 용액 0.035 g을 PGMEA 24.96 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다. 제제는 감도가 10.5 mJ/cm²이었고, 선분해능이 0.15 μm 이었다. 노광과 노광 후 소성 사이의 지연 시간이 없는 경우 T-톱은 관찰되지 않았다. 그러나, 지연 시간이 30 분인 경우, 심각한 T-톱이 관찰되었다.

실시예 1

폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코-2-메발로닉락톤 메타크릴레이트) 3.31 g, 디페닐 요오도늄 모나플루오로부탄술포네이트 0.136 g, 트리메틸술포늄 히드록시드(광산 발생기에 대해 감광 염기 8.7 몰%임)의 1 중량% 메탄올 용액 0.192 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 10 중량% 에틸 락테이트 용액 0.036 g을 에틸 락테이트 26.25 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다. 이에게 얻어진 포토레지스트 제제는 감도가 7.5 mJ/cm²에서 선분해능은 0.13 μm 이었다.

실시예 2

폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코-2-메발로닉락톤 메타크릴레이트) 3.31 g, 디페닐 요오도늄 모나플루오로부탄술포네이트 0.136 g, 트리메틸술포늄 히드록시드(광산 발생기에 대해 감광 염기 20 몰%임)의 1 중량% 메탄올 용액 0.442 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 10 중량% 에틸 락테이트 용액 0.036 g을 에틸 락테이트 26.25 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다. 이렇게 얻어진 포토레지스트 제제는 감도가 14 mJ/cm²이었고, 선분해능이 0.13 μm 이었다. 60 분 이하의 노광과 노광 후 소성 사이 지연 시간에서, 감도, 분해능 및 윤곽을 유지하면서 T-톱은 형성되지 않았다.

실시예 3

폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코-2-메발로닉락톤 메타크릴레이트) 3.31 g, 디페닐 요오도늄 모나플루오로부탄술포네이트 0.136 g, 트리메틸술포늄 히드록시드(광산 발생기에 대해 감광 염기 30 몰%임)의 1 중량% 메탄올 용액 0.663 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테

르) 10 중량% 에틸 락테이트 용액 0.036 g을 에틸 락테이트 26.25 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다. 이렇게 얻어진 포토레지스트 제제는 감도가 23 mJ/cm^2 이었고, 선분해능이 0.13 μm 이었다. 90 분 이하의 노광과 노광후 소성 사이 지연 시간에서 T-톱은 전혀 형성되지 않았다.

실시예 4

폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코-2-메틸로닉락톤 메타크릴레이트) 3.31 g, 디페닐 요오도늄 모나플루오로부탄 술포네이트 0.136 g, 트리메틸술포늄 히드록시드(광산 발생기에 대해 감광 염기가 40 몰%)의 1 중량% 메탄올 용액 0.884 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 10 중량% 에틸 락테이트 용액 0.036 g을 에틸 락테이트 26.25 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다.

이렇게 얻어진 포토레지스트 제제는 감도가 28 mJ/cm^2 이었고, 선분해능이 0.13 μm 이었다. 90 분 이하의 노광과 노광후 소성 사이 지연 시간에서 T-톱은 전혀 형성되지 않았다.

실시예 5

테트라폴리머(말레산 무수물 100부, t-부틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트 85부, 2-히드록시에틸 5-노르보르넨-2-카르복실레이트 10부 및 5-노르보르넨-2-카르복실산 5부로 제조된 것임) 3.49 g, 트리페닐술포늄 트리플루오로메탄술포네이트 0.042 g, 트리메틸술포늄 히드록시드(광산 발생기에 대해 30 몰%)의 1 중량% 메탄올 용액 0.287 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 10 중량% PGMEA 용액 0.035 g을 PGMEA 26.25 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다.

이렇게 얻어진 포토레지스트 제제는 감도가 18 mJ/cm^2 이었고, 선분해능이 0.14 μm 이었다. 30 분 이하의 노광과 노광후 소성 사이 지연 시간에서 T-톱은 전혀 형성되지 않았다.

실시예 6

폴리(2-메틸아다만틸 메타크릴레이트-코-2-메틸로닉락톤 메타크릴레이트) 111.51 g, 트리페닐 술포늄 모나플루오로부탄술포네이트 2.51 g, 트리메틸술포늄 히드록시드(광산 발생기에 대해 약 20 몰%)의 0.08 중량% 메탄올 용액 10.50 g 및 계면 활성제(미국 미네소타 세인트 폴 소재 3M Corporation에 의해 공급되는 플루오로지방족 중합체 에스테르) 10 중량% 에틸 락테이트 용액 1.191 g을 에틸 락테이트 866.53 g 내에 용해시켰다. 이 용액을 0.2 μm 필터를 사용하여 여과하고, 비교예 1에서 설명한 것과 유사한 방식으로 처리하였다.

이렇게 얻어진 포토레지스트 제제는 감도가 28 mJ/cm^2 이었고, 선분해능이 0.13 μm 이었다. 90 분 이하의 노광과 노광후 소성 사이 지연 시간에서 T-톱은 전혀 형성되지 않았다.