



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월01일

(11) 등록번호 10-2117302

(24) 등록일자 2020년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/265 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0168070

(22) 출원일자 2013년12월31일

심사청구일자 2018년11월28일

(65) 공개번호 10-2014-0088030

(43) 공개일자 2014년07월09일

(30) 우선권주장

61/748,047 2012년12월31일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20120028434 A1

US20070152305 A1

KR1020120010860 A

JP2009071049 A

(73) 특허권자

롭 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈 엘엘씨

미국 메사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자

수 첵-바이

미국 01772 메사추세츠 사우스보로 데이비스 로드 7

우 첵한

미국 01752 메사추세츠 말버로 포레스트 스트리트 455

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 10 항

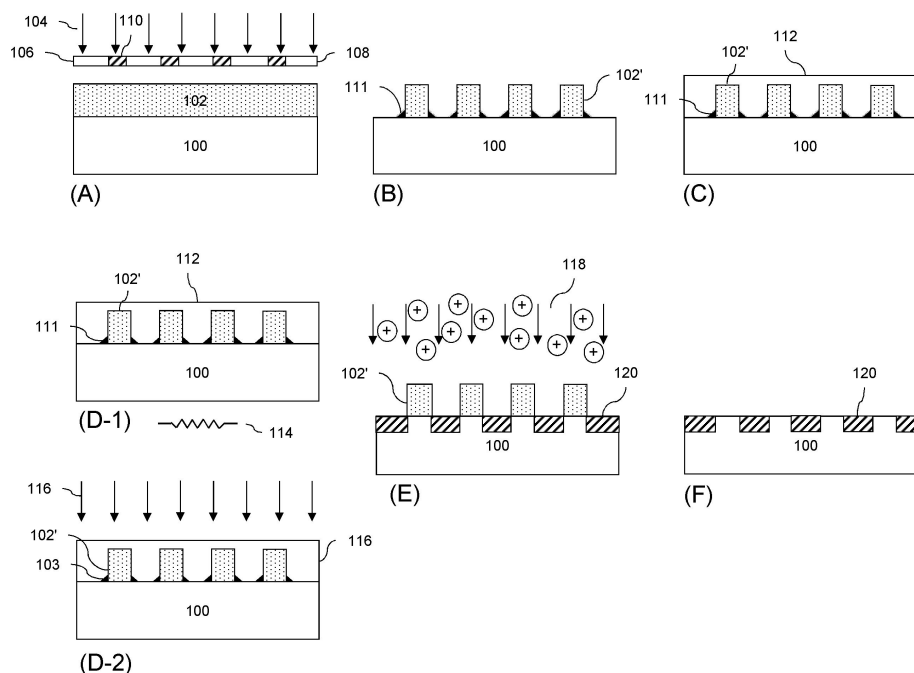
심사관 : 오창석

(54) 발명의 명칭 이온 주입 방법

**(57) 요약**

본 발명은 반도체 디바이스에서 이온 주입 영역의 형성방법을 제공한다. 본 방법은 (a) 다수의 이온 주입될 영역을 갖는 반도체 기판을 제공하고; (b) 산 불안정성 그룹을 갖는 매트릭스 폴리머, 포토에시드 발생제 및 용매를 포함하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물로부터 형성된 포토레지스트 패턴을 반도체 기판에 형성하고;

(뒷면에 계속)

**대표도**

(c) 디스커밍(descumming) 조성물을 포토레지스트 패턴 상에 코팅하고(여기에서, 디스커밍 조성물은 매트릭스 폴리머; 열산 발생제, 포토에시드 발생제 및 이들의 조합에서 선택된 산 발생제; 및 용매를 포함한다); (d) 코팅된 반도체 기판을 디스커밍 조성물에서 산 발생제로부터 산을 생성하는 조건에 노광하고; (e) 코팅된 반도체 기판을 세정제와 접촉하여 잔류하는 디스커밍 조성물과 스컴을 기판으로부터 제거하고; (f) 다수의 반도체 기판 영역을 포토레지스트 패턴을 주입 마스크로 사용하여 이온 주입하는 것을 포함한다. 본 방법은 반도체 디바이스의 제조에서 특별한 이용가능성을 찾을 수 있다.

(72) 발명자

**정동원**

경기 용인시 수지구 죽전로144번길 19-5, 401호 (죽전동)

**야마모토 요시히로**

일본 950-2074 니가타시 니시구 마사고 1-12-21

**바클레이 죠지 지.**

미국 55318 미네소타 차스카 멀리건 레인 3195

**폴러스 게르하트**

미국 02494 메사추세츠 니드햄 에블린 로드 49

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 다수의 이온 주입될 영역을 갖는 반도체 기판을 제공하고;
- (b) 산 불안정성 그룹을 갖는 매트릭스 폴리머, 포토에시드 발생제 및 용매를 포함하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물로부터 형성된 포토레지스트 패턴을 반도체 기판에 형성하고;
- (c) 디스커밍(descumming) 조성물을 포토레지스트 패턴 상에 코팅하고(여기에서, 디스커밍 조성물은 매트릭스 폴리머; 열산 발생제, 포토에시드 발생제 및 이들의 조합에서 선택된 산 발생제; 및 용매를 포함한다);
- (d) 코팅된 반도체 기판을 디스커밍 조성물에서 산 발생제로부터 산을 생성하는 조건에 노광하고;
- (e) 코팅된 반도체 기판을 세정제와 접촉하여 잔류하는 디스커밍 조성물과 스컴(scum)을 기판으로부터 제거하고;
- (f) 다수의 반도체 기판 영역을 포토레지스트 패턴을 주입 마스크로 사용하여 이온 주입하는 것을 포함하는 반도체 디바이스에서 이온 주입 영역을 형성하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 생성된 산이 방향족 산인 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 생성된 산이 비방향족(non-aromatic) 산인 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 디스커밍 조성물의 용매가 유기용매를 포함하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 디스커밍 조성물이 수용액인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 세정제가 물 또는 알칼리 수용액을 포함하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 세정제가 유기용매 또는 용매 혼합물을 포함하는 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 세정제가 추가로 물을 포함하는 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 디스커밍 조성물의 매트릭스 폴리머가 -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, SiOH, 하이드록실 스티렌, 하이드록실 나프탈렌, 설포아미드, 헥사플루오로이소프로필 알코올, 무수물, 락톤, 에스테르, 에테르, 알릴아민, 피롤리돈 및 그의 조합에서 선택된 작용그룹을 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 포토레지스트 패턴의 형성이 포토레지스트 패턴으로 동시에 노광 및 현상되는 현상할 수 있는 바닥 반사방지 층에 포토레지스트 조성물의 층을 코팅하는 것을 포함하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 디바이스의 제조에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 반도체 디바이스에서 이온 주입 영역을 형성하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 반도체 제조산업에서, 이온 주입(ion implantation)은 일반적으로 실리콘 웨이퍼 같은 반도체 기판에 목적하는 전도도의 불순물(또는 도판트)을 도입하는데 사용된다. 통상적으로 사용되는 불순물은 붕소(p-타입), 비소(n-타입) 및 인(n-타입)이다. 반도체에 주입시, 도판트 원자는 어닐링 이후에 전하 캐리어를 생성한다. p-타입 도판트에는 홀(hole)이 생성되고 n-타입 도판트에는 전자가 생성되어 반도체 재료의 전도도가 변화하게 된다. 따라서, 이 방법을 사용하여 MOSFET 같은 전자 디바이스에 목적하는 특성을 형성하고 부여한다.

[0003] 이온 주입 공정은 소스(source)로부터 이온화 형태, 전형적으로 가스 또는 고체 형태로 도판트를 함유하는 이온 빔을 반도체 기판 표면에 생성하는 것을 포함한다. 불순물 원자를 기판의 미리 결정된 영역에 선택적으로 도입하기 위해 포토레지스트 마스크는 전형적으로 이온 주입 이전에 기판 표면에 형성된다. 기판을 포토레지스트층으로 코팅하여 마스크를 형성한 다음, 패턴화된 포토마스크를 통해 활성 조사선에 노광하고 현상하여 레지스트 패턴을 형성한다. 레지스트 패턴은 하부 기판을 노출하는 오프닝을 포함하고, 오프닝은 주입될 반도체 기판의 영역에 상응하고 기판을 기저로 하는 레지스트 마스크 영역은 주입으로부터 보호된다. 주입 후에 레지스트 마스크를 기판에서 벗겨내고 기판을 어닐링한다.

[0004] 포토리소그래피 기술은 그의 해상 한계에 이르렀기 때문에 기판 표면에서의 미세 지오메트리의 인쇄에는 어려움이 따른다. 최근 제조되는 반도체 디바이스에서 필요한 극도의 미세 지오메트리의 결과, 이온 주입 공정에서의 작은 변화조차도 형성된 디바이스의 전기적 특성에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 이온 주입 공정에 유해한 인자는 주입 마스크의 패턴화 후 주입될 기판 영역 상의 포토레지스트 잔류물(scum)의 존재이다. 이러한 레지스트 스컴의 존재는 디바이스 수율에 급격하게 영향을 줄 수 있다.

[0005] US 2011/10174774 A1은 패턴화된 포토레지스트의 디스커밍(descumming) 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 에칭될 재료층을 패턴화된 포토레지스트로 커버하고, 질소 플라즈마로 디스커밍 공정을 수행하여 패턴화된 포토레지스트의 가장자리를 트리밍하고 재료층을 디스커밍 패턴화 포토레지스트를 마스크로 사용하여 에칭하는 것을 포함한다. 이 문헌에서 기술된 바와 같은 플라즈마 디스커밍 공정의 사용은, 예를 들어 플라즈마 에칭 공정의 복잡성과 플라즈마로 유발된 하부 표면에 대한 손상으로 인하여 이온 주입 마스크로 사용하는데 바람직하지 않다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 이 분야에서는, 현재 기술수준과 연관된 문제들을 최소화하거나 방지하는 향상된 이온 주입 및 포토리소그래피 방법이 여전히 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 반도체 디바이스에서 이온 주입 영역을 형성하는 방법을 제공한다. 본 방법은: (a) 다수의 이온 주입될 영역을 갖는 반도체 기판을 제공하고; (b) 산 불안정성 그룹을 갖는 매트릭스 폴리머, 포토에시드 발생제 및 용매를 포함하는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 조성물로부터 형성된 포토레지스트 패턴을 반도체 기판에 형성하고; (c) 디스커밍(descumming) 조성물을 포토레지스트 패턴 상에 코팅하고(여기에서, 디스커밍 조성물은 매트릭스 폴리머; 열산 발생제, 포토에시드 발생제 및 이들의 조합에서 선택된 산 발생제; 및 용매를 포함한다); (d) 코팅된 반도체 기판을 디스커밍 조성물에서 산 발생제로부터 산을 생성하는 조건에 노광하고; (e) 코팅된 반도체 기판을 세정제와 접촉하여 잔류하는 디스커밍 조성물과 스컴(scum)을 기판으로부터 제거하고; (f) 다수의 반도체 기판 영역을 포토레지스트 패턴을 주입 마스크로 사용하여 이온 주입하는 것을 포함한다. 본 발명의 다른 측면에 따라, 여기에 기술된 방법으로 형성된 전자 디바이스가 제공된다.

## 발명의 효과

[0008] 본 발명의 방법에 유용한 포토레지스트 디스커밍 조성물은 매트릭스 폴리머; 열산 발생제, 포토에시드 발생제 및 이들의 조합에서 선택된 산 발생제; 및 용매를 포함하고, 임의의 추가 성분을 포함할 수 있다. 포토레지스트 주입 마스크를 갖는 반도체 기판 위에 코팅할 때, 디스커밍 조성물은 유리하게 이온 주입전 기판 표면상의 스킴을 최소화하거나 제거할 수 있다. 그 결과, 이온 주입 도판트 프로파일이 부정적으로 영향을 미치지 않아서 목적하는 전기적 특성을 갖는 디바이스를 형성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0009] 본 발명을 이하의 도면을 참조로 설명하였으며, 여기에서 동일한 참조부호는 동일한 요소를 나타낸다:

도 1A-F는 본 발명에 따른 반도체 디바이스 내에 이온 주입된 영역을 형성하는 공정도를 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 방법에 유용한 포토레지스트 디스커밍 조성물은 매트릭스 폴리머; 열산 발생제, 포토에시드 발생제 및 이들의 조합에서 선택된 산 발생제; 및 용매를 포함하고, 임의의 추가 성분을 포함할 수 있다. 포토레지스트 주입 마스크를 갖는 반도체 기판 위에 코팅할 때, 디스커밍 조성물은 유리하게 이온 주입전 기판 표면상의 스킴을 최소화하거나 제거할 수 있다. 그 결과, 이온 주입 도판트 프로파일이 부정적으로 영향을 미치지 않아서 목적하는 전기적 특성을 갖는 디바이스를 형성할 수 있다.

[0011] 매트릭스 폴리머는 조성물이 목적하는 두께를 갖는 층의 형태로 포토레지스트 패턴 상에 코팅되도록 한다. 이것으로 포토레지스트 패턴 표면상의 스킴과 상호작용하는 산 발생제의 충분한 함량이 존재할 수 있게 된다. 매트릭스 폴리머는 본 공정에서 사용된 디스커밍 조성물 세정제 중에서 양호한 용해도를 가져야 한다. 예를 들어, 매트릭스 폴리머는 수성 알칼리 세정제, 바람직하게 4급 수산화암모늄 수용액, 예컨대 수성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 또는 물에 용해될 수 있다. 디스커밍 물질에서 유래된 잔류 불량물을 최소화하기 위해 건조된 디스커밍 조성물 층의 해리속도가 디스커밍 조성물 세정제 중에서 포토레지스트 패턴의 해리속도보다 커야 한다. 매트릭스 폴리머는 전형적으로 세정제 중에서 100 Å/초 이상, 바람직하게 1000 Å/초 이상의 해리속도를 나타낸다. 매트릭스 폴리머는 디스커밍 조성물 중의 용매에 용해될 수 있다. 매트릭스 폴리머는, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 폴리아크릴산, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 아민, 폴리비닐 아세탈, 폴리(메트)아크릴산 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 바람직하게 폴리머는 -OH, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, SiOH, 하이드록실 스티렌, 하이드록실 나프탈렌, 설펜아미드, 헥사플루오로이소프로필 알코올, 무수물, 락톤, 에스테르, 에테르, 말라미드(malamide), 알릴아민, 피롤리돈 및 그의 조합물에서 선택된 하나 이상의 작용그룹을 함유한다.

[0012] 디스커밍 조성물 중의 매트릭스 폴리머의 함량은, 예를 들어 층의 목적하는 두께에 따라 달라지며, 폴리머 함량이 높을수록 더 두꺼운 층에 사용된다. 매트릭스 폴리머는 전형적으로 디스커밍 조성물 중에 디스커밍 조성물의 전체 고체에 대하여 80 내지 99 wt%, 보다 전형적으로 90 내지 99 wt%의 양으로 존재한다. 폴리머의 중량평균분자량은 전형적으로 400,000 미만, 바람직하게 2000 내지 50,000, 더욱 바람직하게 3000 내지 10,000이다.

[0013] 디스커밍 조성물에 유용한 폴리머는 호모폴리머이거나 다수의 별개 반복단위, 예를 들어 2, 3 또는 4개의 별개 반복단위를 갖는 코폴리머일 수 있다. 디스커밍 조성물은 하나 이상의 폴리머를 포함한다. 디스커밍 조성물에 사용하는데 적합한 폴리머와 모노머는 상업적으로 입수하거나/하고 당업자들에 의해 용이하게 제조될 수 있다.

[0014] 디스커밍 조성물은 또한 열산 발생제(TAG), 포토에시드 발생제(PAG) 및 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 산 발생제를 포함한다. TAG는 특정 TAG의 온도 특성까지 (또는 초과하여) 디스커밍 조성물을 가열할 때 산을 발생한다. PAG는 특정 PAG에 대한 활성 조사선, 예를 들어 특정 파장(예를 들어, 365 nm, 248 nm, 193 nm 또는 EUV 파장(예를 들어, 13.5 nm))을 갖는 빛 또는 전자빔(E-빔) 조사선에 조성물을 노광할 때 산을 발생한다. PAG가 디스커밍 조성물에 존재할 경우, 하부 포토레지스트 패턴에 부정적으로 영향을 미치지 않는 노광 조사선을 사용하도록 주의하여야 한다. 예를 들어, 하부 포토레지스트 패턴이 포지티브 톤 물질로 형성되는 경우, 디스커밍 조성물 노광 조사선은 패턴의 레지스트 물질의 탈보호를 유발하지 않도록 선택되어야 한다. 전형적으로, 가열에 의한 산 생성이 활성 조사선에 노광하는 것보다 더 간편한 방법으로 수행될 수 있기 때문에 조성물은 PAG 없이 TAG를 함유한다. 바람직하게, TAG 또는 PAG로부터 생성된 산은 황산 같은 강산이며 방향족 또는 비방향족일 수 있다. 발생된 산은 임의로 불소화될 수 있다. 예를 들어, 비방향족 구조의 산에서 알파 위치에 적어도 하나의 불소 치환체를 갖는 TAG 또는 PAG를 사용할 수 있다. 조성물 중 TAG 및/또는 PAG의 함량은 전형적으로 디스커밍 조성물의 전체 고체에 대하여 0.1 내지 20 wt%이다.

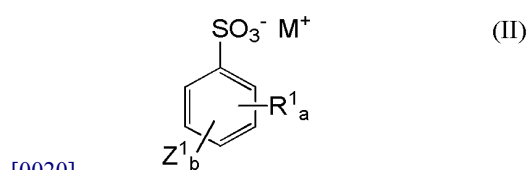
[0015] 적합한 TAG는 50 °C 초과, 예를 들어 70 °C 초과, 90 °C 초과, 120 °C 초과 또는 150 °C 초과 온도에서 활성화될 수 있다. 적합한 열산 발생제의 예는 니트로벤질 토실레이트, 예컨대 2-니트로벤질 토실레이트, 2,4-디니트로벤질 토실레이트, 2,6-디니트로벤질 토실레이트, 4-니트로벤질 토실레이트; 벤젠설포네이트, 예컨대 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-클로로벤젠설포네이트, 2-트리플루오로메틸-6-니트로벤질 4-니트로벤젠설포네이트; 페놀계 설포네이트 에스테르, 예컨대 페닐, 4-메톡시벤젠설포네이트; 유기산의 알킬 암모늄염, 예컨대 10-캄포설포산, 트리플루오로메틸벤젠설포산, 퍼플루오로부탄 설포산의 트리에틸암모늄염; 및 특정한 오염염을 포함한다. 다양한 방향족(안트라센, 나프탈렌 또는 벤젠 유도체) 설포산 아민염이 TAG로서 사용될 수 있으며, 예를 들어 미국 특허 제3,474,054호, 제4,200,729호, 제4,251,665호 및 제5,187,019호에 기술된 것들이 있다. TAG의 예는 King Industries(Norwalk, Conn. USA)가 NACURE™, CDX™ 및 K-PURE™란 명칭으로 판매하는 것들, 예를 들어 NACURE 5225, CDX-2168E, K-PURE™ 2678 및 K-PURE™ 2700을 포함한다. 이러한 TAG 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0016] 디스커밍 조성물에 사용하는데 적합한 PAG는 화학적으로 증폭된 포토레지스트 기술분야에서 공지되어 있으며, 예를 들어: 오염염, 예를 들어, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, (p-tert-부톡시페닐)디페닐설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리스(p-tert-부톡시페닐)설포늄 트리플루오로메탄설포네이트, 트리페닐설포늄 p-톨루엔설포네이트; 니트로벤질 유도체, 예를 들어, 2-니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 2,6-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트, 및 2,4-디니트로벤질 p-톨루엔설포네이트; 설포산 에스테르, 예를 들어, 1,2,3-트리스(메탄설포닐옥시)벤젠, 1,2,3-트리스(트리플루오로메탄설포닐옥시)벤젠, 및 1,2,3-트리스(p-톨루엔설포닐옥시)벤젠; 디아조메탄 유도체, 예를 들어, 비스(벤젠설포닐)디아조메탄, 비스(p-톨루엔설포닐)디아조메탄; 글리옥심 유도체, 예를 들어, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)-α-디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄설포닐)-α-디메틸글리옥심; N-하이드록시이미드 화합물의 설포산 에스테르 유도체, 예를 들어, N-하이드록시숙신이미드 메탄설포산 에스테르, N-하이드록시숙신이미드 트리플루오로메탄설포산 에스테르; 및 할로젠 함유 트리아진 화합물, 예를 들어 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진, 및 2-(4-메톡시나프틸)-4,6-비스(트리클로로메틸)-1,3,5-트리아진을 포함한다. 이러한 PAG 중 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0017] 디스커밍 조성물에 사용하기 위한 바람직한 열산 발생제와 포토에시드 발생제는 지방족 및 방향족 화학식을 포함하고 설포산을 생성한다. 방향족 TAG 및 PAG는 바람직하게 페닐, 비페닐, 나프틸, 안트라세닐, 티오펜 또는 퓨란 그룹을 포함한다. 적합한 TAG 및 PAG는 다음 화학식 (I) 내지 (VII)의 화합물을 포함한다:



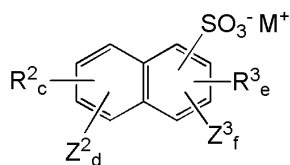
[0019] 상기 식에서:  $R^0$ 는 1 내지 30개, 바람직하게 1 내지 15개의 탄소원자를 갖고, 임의로 예를 들어 불소원자 또는 하이드록시 그룹으로 치환된 직선형, 분지형 또는 환형 알킬 그룹이고; A는 단일 결합, 에테르 그룹, 티오에테르 그룹, 카보닐 그룹, 에스테르 그룹, 아마이드 그룹, 설포아마이드 그룹, 우레탄 그룹, 우레아 그룹, 임의로 예를 들어 불소 원자 또는 하이드록시 그룹으로 치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합이고;  $M^+$ 는 유기 또는 무기 양이온이다.



[0021] 상기 식에서:  $R^1$ 은 독립적으로 치환되거나 미치환된 C1-C20 알킬 그룹, 치환되거나 미치환된 C5-C20 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타내며, 임의로 카보닐, 카보닐옥시, 설포아마이드, 에테르, 티오에테르, 치환되거나 미치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하고;  $Z^1$ 은 독립적으로 카복실, 하이드록시, 니트로, 시아노, C1 내지 C5 알콕시, 포르밀 및 설포산에서 선택된 그룹을 나타내고; a와 b는 독립적으로 0 내지 5의 정수이고; a + b는 5 이하이며;  $M^+$ 는 유기 또는 무기 양이온이다.



(III)

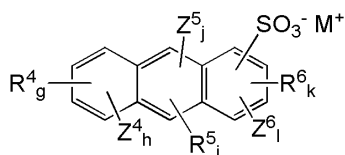


[0022]

[0023]

상기 식에서,  $R^2$  및  $R^3$ 는 각각 독립적으로 치환되거나 미치환된 C1-C20 알킬 그룹, 치환되거나 미치환된 C5-C16 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타내며, 임의로 카보닐, 카보닐옥시, 설포아미도, 에테르, 티오에테르, 치환되거나 미치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하며;  $Z^2$  및  $Z^3$ 는 각각 독립적으로 카복실, 하이드록시, 니트로, 시아노, C1 내지 C5 알콕시, 포르밀 및 설포산에서 선택된 그룹을 나타내고; c와 d는 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; c + d는 4 이하이며; e와 f는 독립적으로 0 내지 3의 정수이고; e + f는 3 이하이며;  $M^+$ 는 유기 또는 무기 양이온이다.

(IV)

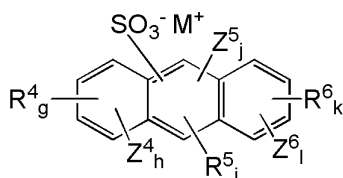


[0024]

[0025]

상기 식에서,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 는 각각 독립적으로 치환되거나 미치환된 C1-C20 알킬 그룹, 치환되거나 미치환된 C5-C12 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타내고, 임의로 카보닐, 카보닐옥시, 설포아미도, 에테르, 티오에테르, 치환되거나 미치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하며;  $Z^4$ ,  $Z^5$  및  $Z^6$ 는 각각 독립적으로 카복실, 하이드록시, 니트로, 시아노, C1 내지 C5 알콕시, 포르밀 및 설포산에서 선택된 그룹을 나타내며; g와 h는 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; g + h는 4 이하이며; i와 j는 독립적으로 0 내지 2의 정수이고; i + j는 2 이하이며; k와 l은 독립적으로 0 내지 3의 정수이고; k + l은 3 이하이며;  $M^+$ 는 유기 또는 무기 양이온이다.

(V)

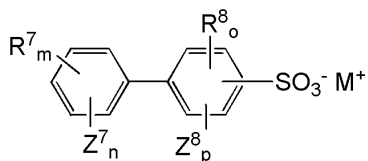


[0026]

[0027]

상기 식에서,  $R^4$ ,  $R^5$  및  $R^6$ 는 각각 독립적으로 치환되거나 미치환된 C1-C20 알킬 그룹, 치환되거나 미치환된 C5-C12 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타내고, 임의로 카보닐, 카보닐옥시, 설포아미도, 에테르, 티오에테르, 치환되거나 미치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하며;  $Z^4$ ,  $Z^5$  및  $Z^6$ 는 각각 독립적으로 카복실, 하이드록시, 니트로, 시아노, C1 내지 C5 알콕시, 포르밀 및 설포산에서 선택된 그룹을 나타내며; g와 h는 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; g + h는 4 이하이며; i와 j는 독립적으로 0 내지 1의 정수이고; i + j는 1 이하이며; k와 l은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; k + l은 4 이하이며;  $M^+$ 는 유기 또는 무기 양이온이다.

(VI)

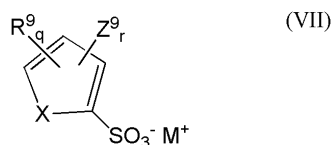


[0028]

[0029]

상기 식에서,  $R^7$  및  $R^8$ 는 각각 독립적으로 치환되거나 미치환된 C1-C20 알킬 그룹, 치환되거나 미치환된 C5-C14 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타내고, 임의로 카보닐, 카보닐옥시, 설포아미도, 에테르, 티오에테르, 치환되거나 미치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하며;  $Z^7$  및  $Z^8$ 는 각각 독립

적으로 카복실, 하이드록시, 니트로, 시아노, C1 내지 C5 알콕시, 포르밀 및 설펜산에서 선택된 그룹을 나타내며; m과 n은 독립적으로 0 내지 5의 정수이고; m + n은 5 이하이며; o와 p는 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; o + p는 4 이하이며; M<sup>+</sup>는 유기 또는 무기 양이온이다.



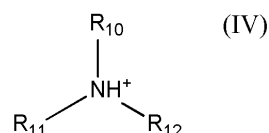
[0030]

상기 식에서, X는 O 또는 S이고; R<sup>9</sup>은 독립적으로 치환되거나 미치환된 C1-C20 알킬 그룹, 치환되거나 미치환된 C5-C20 아릴 그룹 또는 이들의 조합을 나타내고, 임의로 카보닐, 카보닐옥시, 설펜아미도, 에테르, 티오에테르, 치환되거나 미치환된 알킬렌 그룹, 또는 이들의 조합에서 선택된 하나 이상의 그룹을 함유하고; Z<sup>9</sup>은 독립적으로 카복실, 하이드록시, 니트로, 시아노, C1 내지 C5 알콕시, 포르밀 및 설펜산에서 선택된 그룹을 나타내고; q와 r은 독립적으로 0 내지 3의 정수이고; q + r은 3 이하이며; M<sup>+</sup>는 유기 또는 무기 양이온이다. 이전 화학식에서 R<sup>1</sup> - R<sup>9</sup> 그룹은 임의로 그의 개별적 결합 고리와 함께 융합된 구조를 형성할 수 있는 것이 명확해야 한다.

[0031]

유기 양이온 M<sup>+</sup>는 바람직하게 다음 화학식 IV-VIII의 양이온에서 선택된다:

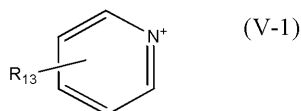
[0032]



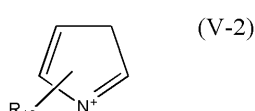
[0033]

상기 식에서, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub>는 각각 독립적으로 수소 및 임의로 치환된 유기 그룹, 예컨대 알킬 및 페닐, 바람직하게 임의로 불소화된 C1 내지 C5 알킬에서 선택되고, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> 및 R<sub>12</sub> 중 둘은 함께 임의로 사이클로알킬 또는 방향족 같은 고리를 형성하고; 하나 이상의 탄소 원자는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 산소 또는 황으로 치환되며, 바람직하게 이러한 양이온은, 예를 들어 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> 및 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NH<sup>+</sup>를 포함한다;

[0034]

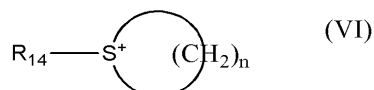


[0035]



[0036]

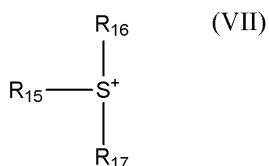
상기 식에서, R<sub>13</sub>은 수소, 불소 및 임의로 치환된 유기 그룹, 예컨대 알킬 및 아릴, 바람직하게 임의로 불소화된 C1 내지 C5 알킬 또는 페닐에서 선택되고, 하나 이상의 고리 탄소 원자는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 산소 또는 황으로 치환된다;



[0037]

상기 식에서, R<sub>14</sub>은 수소 및 임의로 치환된 유기 그룹, 예컨대 알킬 및 아릴, 바람직하게 임의로 불소화된 C1 내지 C5 알킬 또는 페닐에서 선택되고, 하나 이상의 탄소 원자는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 산소 또는 황으로 치환되며; n은 3 내지 12의 정수, 바람직하게 5 또는 6이다;

[0038]



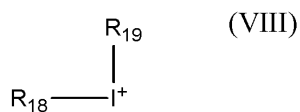
[0039]

상기 식에서, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> 및 R<sub>17</sub>은 각각 독립적으로 수소 및 임의로 치환된 유기 그룹, 예컨대 알킬 및 아릴, 바람

[0040]

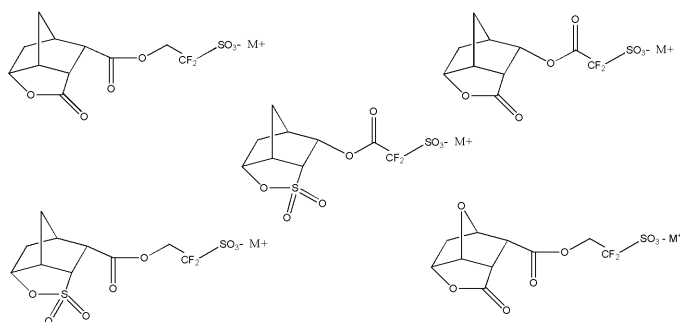
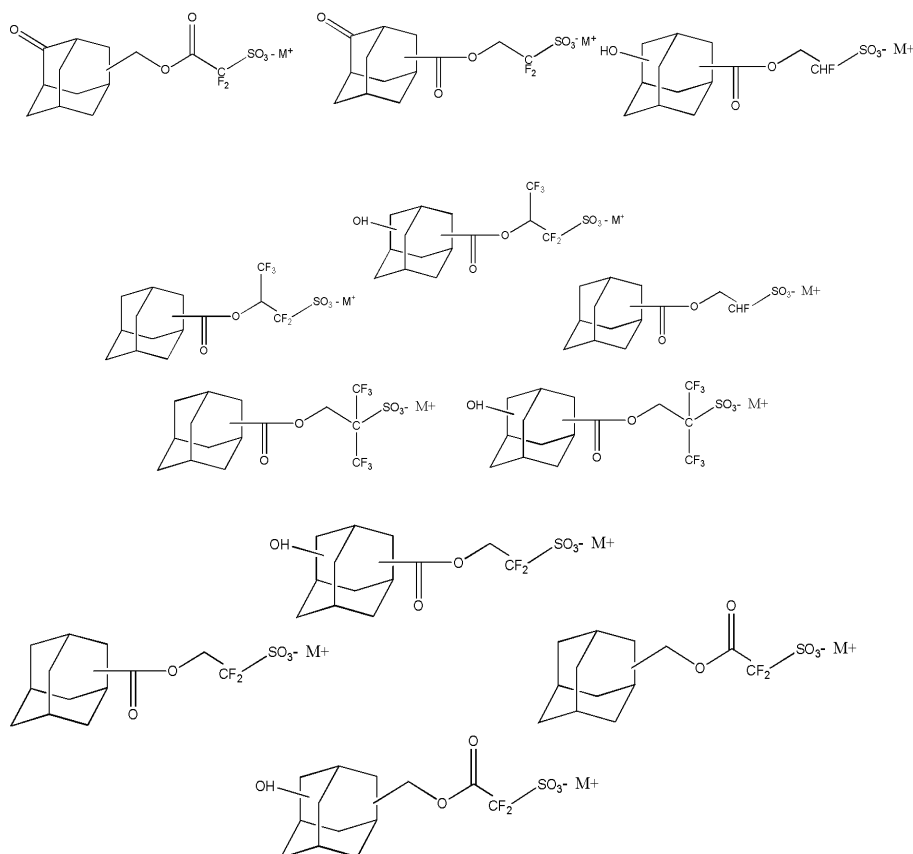


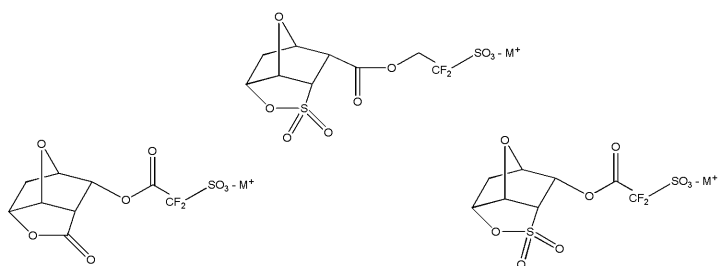
직하게 임의의 산 불안정성 그룹을 갖는 임의로 불소화된 C1 내지 C5 알킬 또는 페닐에서 선택되고,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  및  $R_{17}$  중 둘 이상이 결합하여 임의로 고리, 예를 들어 사이클로알킬 또는 방향족을 형성하고, 하나 이상의 탄소 원자는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 산소 또는 황으로 치환된다;



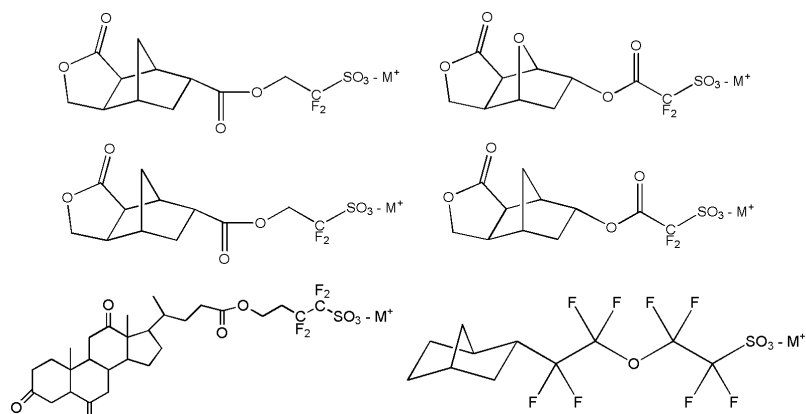
상기 식에서  $R_{18}$  및  $R_{19}$ 은 각각 독립적으로 수소 및 임의로 치환된 유기 그룹, 예컨대 알킬 및 아릴, 바람직하게 임의의 산 불안정성 그룹을 갖는 임의로 불소화된 C1 내지 C5 알킬 또는 페닐에서 선택되고,  $R_{18}$  및  $R_{19}$ 이 함께 결합하여 고리, 예를 들어 사이클로알킬 또는 방향족을 형성하고, 하나 이상의 탄소 원자는 임의로 헤테로원자, 예를 들어 산소 또는 황으로 치환된다.

본 발명에서 사용하기 위한 예시적인 TAG 및 PAG는, 예를 들어 다음 화학식의 화합물을 포함한다:  $CF_3SO_3^- M^+$ ,  $C_4F_9SO_3^- M^+$ ,  $CH_3CH_2CF_2CF_2SO_3^- M^+$ ,  $HOCH_2CH_2CF_2CF_2SO_3^- M^+$ ,

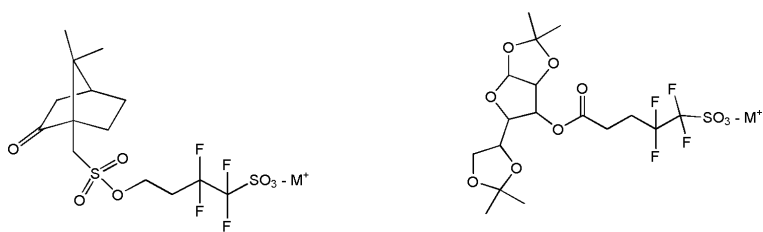




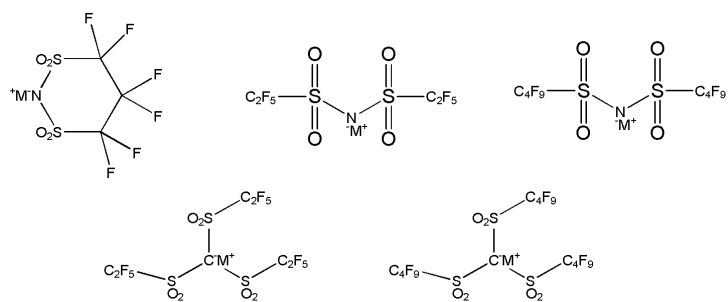
[0047]



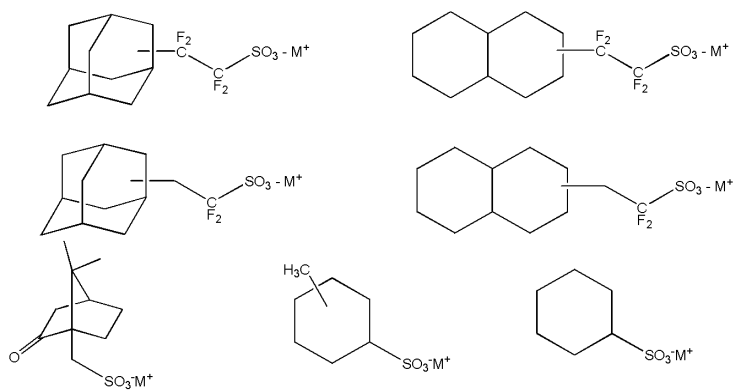
[0048]



[0049]

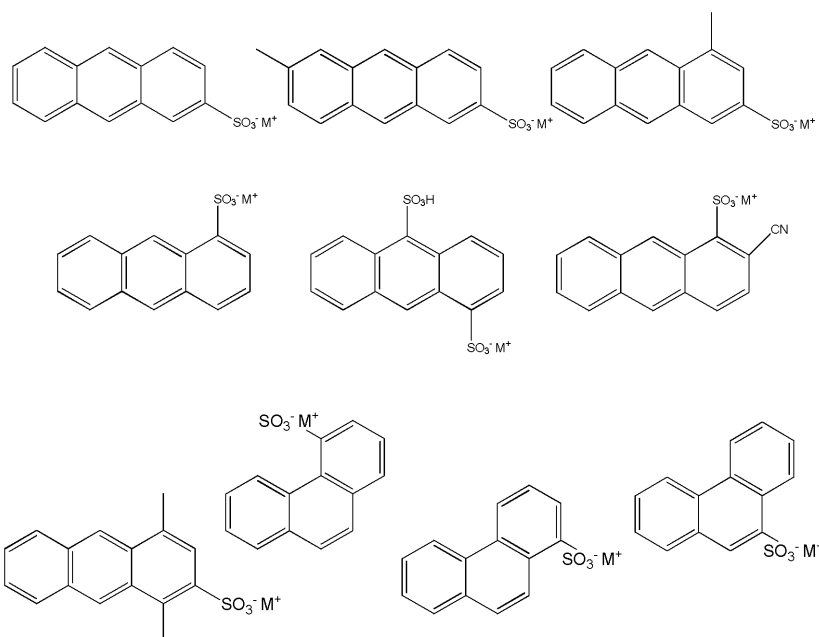


[0050]

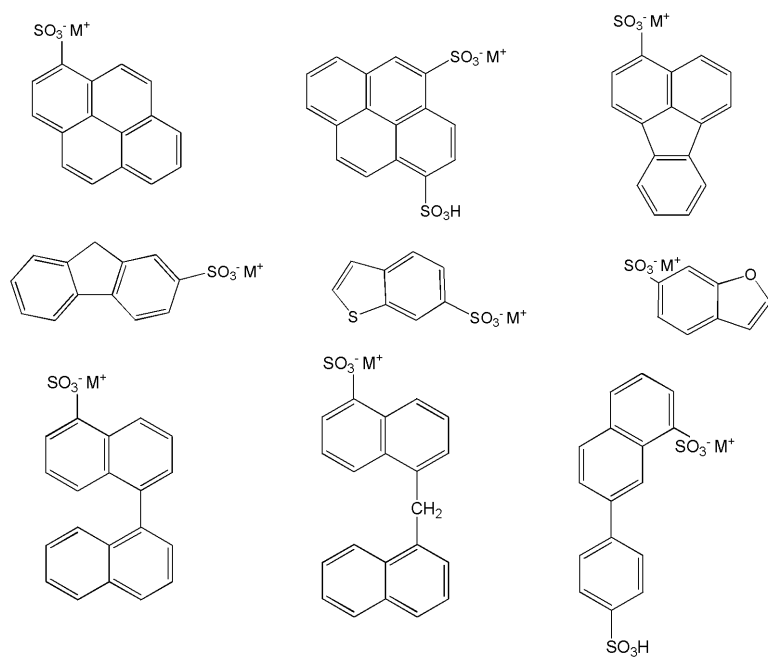


[0051]

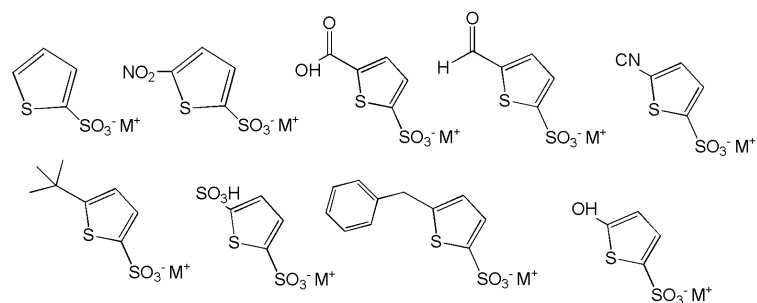




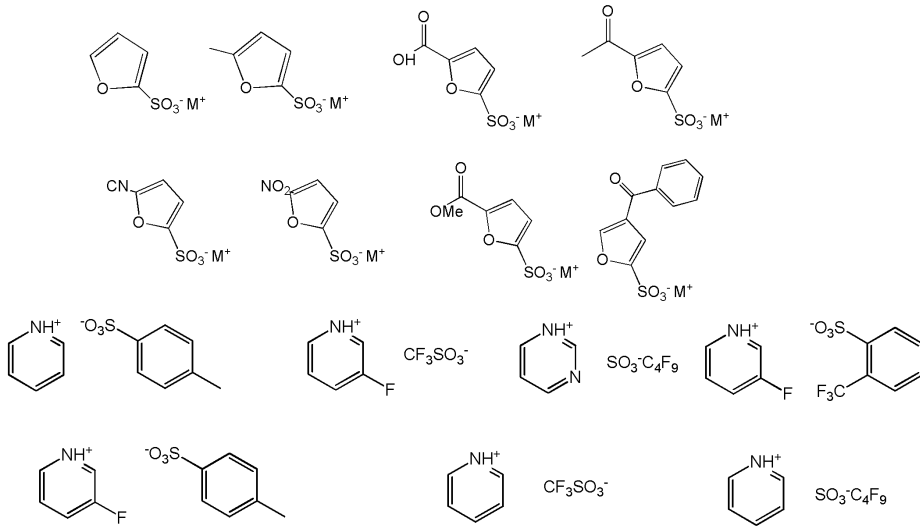
[0056]



[0057]



[0058]



[0059]

[0060]

상기 식에서,  $M^+$ 는 유기 양이온이다. 하나 이상의 산 발생제는 전형적으로 조성물 중에 트리밍 조성물의 전체 고체에 대하여 0.01 내지 20 wt%, 보다 전형적으로 0.1 내지 20 wt% 또는 1 내지 5 wt%의 양으로 존재한다.

[0061]

디스커밍 조성물은 추가로 용매 또는 용매 혼합물을 포함한다. 디스커밍 조성물을 배합하고 캐스팅하는데 적합한 용매물질은 디스커밍 조성물의 비용매 성분에 대하여 매우 양호한 용해도 특성을 나타내지만, 섞이는 것을 최소화하기 위해 하부 포토레지스트 패턴을 눈에 띄게 용해하지는 않는다. 용매는 전형적으로 물, 수용액, 유기 용매 및 이들의 혼합물에서 선택된다. 디스커밍 조성물에 적합한 유기용매는, 예를 들어 알코올, 에컨대 직선형, 분지형 또는 환형  $C_4$ - $C_9$  1가 알코올, 에컨대 1-부탄올, 2-부탄올, 이소부틸 알코올, tert-부틸 알코올, 2-메틸-1-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 4-메틸-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  $C_5$ - $C_9$  불소화 디올, 에컨대 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; 알킬 에스테르, 에컨대 알킬 아세테이트, 에컨대 n-부틸 아세테이트, 프로피오네이트, 에컨대 n-부틸 프로피오네이트, n-펜틸 프로피오네이트, n-헥실 프로피오네이트 및 n-헵틸 프로피오네이트, 및 알킬 부티레이트, 에컨대 n-부틸 부티레이트, 이소부틸 부티레이트 및 이소부틸 이소부티레이트; 케톤, 에컨대 2,5-디메틸-4-헥사논 및 2,6-디메틸-4-헵타논; 지방족 탄화수소, 에컨대 n-헵탄, n-노난, n-옥탄, n-데칸, 2-메틸헵탄, 3-메틸헵탄, 3,3-디메틸헵탄 및 2,3,4-트리메틸헵탄, 및 불소화 지방족 탄화수소, 에컨대 퍼플루오로헵탄; 에테르, 에컨대 이소펜틸 에테르 및 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 및 이들 용매 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 포함한다. 이러한 유기용매 중에서 알코올, 지방족 탄화수소 및 에테르가 바람직하다. 디스커밍 조성물의 용매 성분은 전형적으로 디스커밍 조성물의 전체 중량에 대하여 90 내지 99 wt%의 양으로 존재한다.

[0062]

디스커밍 조성물은 임의의 첨가제를 함유할 수 있고 바람직하게 가교제를 포함하지 않을 수 있는데, 왜냐하면 이러한 물질들은 레지스트 패턴의 차원 상승을 유발하고 스크 제거를 방해할 수 있다. 임의의 첨가제로서, 디스커밍 조성물은 기판 상에서 스크과 반응하는 성분을 포함하여 스크이 유기용매 세정제에 용해될 수 있게 한다. 이러한 임의 성분은 바람직하게 -OH, -NH, -SH, 케톤, 알데히드, -SiX(여기에서 X는 할로젠이다), 비닐 에테르 및 이들의 조합에서 선택된 작용그룹을 함유한다. 이론에 특별히 제한되지 않고도, 성분이 스크 내로 확산되어 스크의 카복실산 그룹과 반응하는 것으로 생각된다. 이 반응으로 표면의 극성 변화가 유발되어 표면이 유기용매에 용해된다. 이 성분은, 예를 들어 포토레지스트 패턴이 산 불안정성 그룹을 포함하는 포토레지스트의 노광되지 않은 부분으로 구성되는 네가티브 톤 현상 (NTD)으로 형성되는 경우에 유용할 수 있다. 이러한 성분이 사용되면 전형적으로 디스커밍 조성물의 전체 고체에 대하여 0.1 내지 10 wt%의 양으로 존재한다.

[0063]

디스커밍 조성물은 추가로 계면활성제를 포함할 수 있다. 전형적인 계면활성제는 양쪽 친매성 성질을 나타내는 것들을 포함하며, 이들은 동시에 친수성 및 소수성일 수 있는 것을 의미한다. 양쪽 친매성 계면활성제는 물에 대하여 강력한 친화도를 갖는 친수성 헤드 그룹 또는 그룹들과, 친유기성이고 방수성인 긴 소수성 말단을 포함한다. 적합한 계면활성제는 이온성(즉, 음이온성, 양이온성) 또는 비이온성일 수 있다. 또한, 계면활성제의 예는 실리콘 계면활성제, 폴리(알킬렌 옥사이드) 계면활성제, 및 불소화합물(fluorochemical) 계면활성제를 포함

한다. 적합한 비이온성 계면활성제로는 옥틸 및 노닐 페놀 에톡실레이트, 예컨대 TRITON® X-114, X-100, X-45, X-15 및, 분지된 2차 알코올 에톡실레이트, 예컨대 Tergitol™ TMN-6(The Dow Chemical Company, Midland, Michigan USA)를 포함하나, 이에 한정되지는 않는다. 또다른 예시적인 계면활성제로는 (1차 및 2차)알코올 에톡실레이트, 아민 에톡실레이트, 글루코시드, 글루카민, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(에틸렌 글리콜-코-프로필렌 글리콜), 또는 문헌, *McCutcheon's Emulsifiers and Detergents* (North American Edition for the Year 2000 published by Manufacturers Confectioners Publishing Co. of Glen Rock, N.J.)에 기술된 다른 계면활성제를 포함한다. 또한 아세틸렌계 디올 유도체인 비이온성 계면활성제가 적합할 수 있다. 이러한 계면활성제는 Air Products and Chemicals, Inc.(Allentown, PA, USA)로부터 상업적으로 입수할 수 있으며, 상표명 SURFYNOL®과 DYNOL®로 판매된다. 적합한 추가 계면활성제는 트리-블록 EO-PO-EO 코-폴리머 PLURONIC® 25R2, L121, L123, L31, L81, L101 및 P123 (BASF, Inc.) 같은 다른 폴리머 화합물을 포함한다. 이러한 계면활성제와 다른 임의의 첨가제는 사용할 경우 전형적으로 조성물 중에 디스커밍 조성물의 전체 고체에 대하여 0.01 내지 10 wt% 같은 미량으로 존재한다.

[0064] 디스커밍 조성물은 공지된 공정에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 이 조성물은 용매 성분에 조성물의 고체 성분을 용해시키는 것에 의해 제조될 수 있다. 조성물 중 목적하는 총 고체 함량은 의도하는 최종 층 두께와 같은 변수에 의존할 것이다. 바람직하게, 디스커밍 조성물의 고체 함량은 조성물의 총 중량에 대하여 1 내지 10 wt%, 보다 바람직하게는 1 내지 5 wt%이다.

[0065] 본 발명에 따른 공정은, 본원에 기술된 바와 같은 포토레지스트 디스커밍 조성물을 사용하여 반도체 디바이스에서 이온 주입된 영역을 형성하기 위한 예시적인 공정 흐름을 도시한 도 1A-F를 참고로 하여 기술될 것이다. 도 1A는 반도체 기판 100의 단면도를 나타낸다. 기판은 규소와 같은 반도체, 또는 복합 반도체(예를 들어, III-V 또는 II-VI), 유리, 석영, 세라믹, 동 등과 같은 재료로 될 수 있다. 전형적으로, 기판은 단결정 규소와 같은 반도체 웨이퍼 또는 복합 반도체 웨이퍼이고 하나 이상의 층과 표면 위에 형성된 패턴화된 피쳐(feature)를 가질 수 있다. 기판의 일부를 형성하는 층은, 예를 들어 알루미늄, 동, 몰리브덴, 탄탈륨, 티타늄, 텅스텐, 이들 금속의 합금, 질화물 또는 규화물, 도핑된 무정형 규소 또는 도핑된 폴리실리콘의 층과 같은 하나 이상의 도전층, 규소 산화물, 규소 질화물, 규소 산화질화물 또는 금속 산화물의 층과 같은 하나 이상의 유전층, 단-결정 규소와 같은 반도체층 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 층은 다양한 기술, 예를 들어 플라즈마-강화 CVD, 저압 CVD 또는 에피택셜 성장과 같은 화학적 증기 증착(CVD), 스퍼터링 또는 증발과 같은 물리적 증기 증착(PVD), 또는 전기도금에 의해 형성될 수 있다.

[0066] 이온 주입된 영역은 전형적으로 반도체 제조 공정을 통해 몇 번이고 형성된다. 이온 주입된 영역은 베이스 기판 재료 자체 또는 베이스 기판 재료 위에 형성된 층에 존재할 수 있다. 전형적인 이온 주입된 영역은, 예를 들어 웰, 소스/드레인 영역, 트랜지스터 채널 영역, 라이트-도핑 드레인(LDDs), 디바이스 분리 영역, 접촉 홀 주입 영역 등을 포함한다.

[0067] 산 불안정성 그룹을 갖는 매트릭스 폴리머를 포함하는 화학적으로 증폭된 포토센시티브 조성물로부터 형성된 포토레지스트층 102는 기판 위에 코팅된다. 포토레지스트 조성물은 스핀-코팅, 딥핑, 롤러-코팅 또는 다른 통상적인 코팅 기술에 의해 기판에 도입될 수 있다. 이들 중에서 스핀-코팅이 전형적이다. 스핀-코팅을 위해, 코팅 용액의 고체 함량은 사용되는 특정 코팅 장치, 용액의 점도, 코팅 기구의 속도 및 스핀에 허용된 시간의 양에 근거하여 목적하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다. 포토레지스트층 102의 전형적인 두께는 약 500 내지 3000 Å이다.

[0068] 포토레지스트층 102는 다음에 층 중의 용매 함량을 최소화하기 위해 소프트베이킹할 수 있고, 이에 의해 택-프리(tack-free) 코팅을 형성하고 기판에 대한 층의 접착을 개선한다. 소프트베이킹은 열판 또는 오븐에서 수행될 수 있고, 열판이 전형적이다. 소프트베이킹 온도 및 시간은, 예를 들어 포토레지스트의 특정 재료 및 두께에 의존할 것이다. 전형적인 소프트베이킹은 약 90 내지 150°C의 온도에서, 그리고 약 30 내지 90초의 시간으로 수행된다.

[0069] 포토레지스트 노광 동안 입사 조사선의 반사를 감소시키기 위해 기판 위에 포토레지스트층 위 또는 아래에 반사방지 코팅이 코팅되도록 배치하는 것이 필요할 수 있다. 이러한 코팅은 초점의 깊이(depth-of-focus), 노광 위도, 선폭 균일성 및 CD 제어를 개선할 수 있다. 이온 주입 공정의 통합성은 주입되는 표면의 품질에 크게 의존하므로, 주입되는 표면은 무기 바닥 반사방지 코팅(BARC) 재료가 플라즈마-에칭되고 다음 포토레지스트 현상될 때 일어날 수 있는 손상이 없는 것이 바람직하다. 이와 같이, 반사방지 재료가 요망될 때, 포토레지스트 패턴 및/또는 포토레지스트 패턴 위의 상부 반사방지 코팅(TARC)층 아래 유기 현상가능 BARC(DBARC)층을 사용하는 것

이 바람직하다. 이들 재료는 에칭 동안 플라즈마 에칭-유도된 손상에 이온 주입될 기관의 영역을 노광하지 않고 기관으로부터 제거될 수 있다는 점에서 유리하다. 이러한 재료는 포토레지스트층을 현상하는 시기에 기관으로부터 제거될 수 있다. 어떤 DBARC 재료는 포토센시티브이기 때문에, 포토레지스트층 아래의 이러한 DBARC 층은 동일한 현상액을 사용하여 포토레지스트층과 동시에 노광 및 패턴화될 수 있다. 적합한 DBARC 재료 및 사용 방법은 본 분야에서 공지이고, 예를 들어 미국출원 공개번호 제2011/0003250 A1호 및 미국특허 제7,824,837 B2호 및 제 8,088,548 B2호에 개시되어 있다. 현상액에 가용성이고 따라서 레지스트 현상 시기에 제거 가능한 적합한 TARC 재료는 본 분야에서 공지이고, 예를 들어 미국특허 제 5,750,312호에 개시되어 있다.

[0070] 포토레지스트층 102가 함침 리소그래피 기구, 예를 들어 193 nm 함침 스캐너에 노광된다면, 함침 탑코트층은 포토레지스트층 위에 배치될 수 있다. 이러한 탑코트층의 사용은 반사방지 특성을 제공할 뿐 아니라, 함침액과 하부의 포토레지스트층 사이에서 장벽으로서 작용할 수 있다. 이러한 방식으로, 포토레지스트 조성물 성분을 함침액으로 침출시키는 것, 가능하게는 광학 렌즈의 오염과 함침액의 유효 굴절률 및 전송 특성에서의 변화를 야기하는 것이 최소화 또는 회피될 수 있다. 적합한 탑코트 조성물 및 이들의 사용은 본 분야에서 공지이고, 예를 들어 미국특허 제8,012,666 B2호 및 제8,241,832 B2호에 개시되어 있다.

[0071] 포토레지스트층 102는 다음에 노광 및 비노광 영역 사이에서 용해도의 차이를 생성하기 위해 제 1 포토마스크 106을 통해 활성 조사선 104에 노광된다. 본원에서 조성물을 활성화시키는 조사선에 포토레지스트 조성물을 노광시키는 것에 대한 참고는 조사선이 포토레지스트 조성물에서 잠상을 형성할 수 있는 것을 나타낸다. 포토마스크는 활성 조사선에 의해 각각 노광 및 비노광되는 레지스트층의 영역에 해당하는 임의의 투명 및 임의의 반투명 영역 108, 110을 갖는다. 활성 조사선은, 예를 들어 193 nm 같은 서브-400 nm, 서브-300 nm 또는 서브-200 nm의 노광 파장 또는 EUV 파장을 가질 수 있거나, e-빔 조사선의 형태를 취할 수 있다. 노광 에너지는 포토센시티브 조성물의 성분 및 노광 기구에 따라, 전형적으로 약 10 내지 80 mJ/cm<sup>2</sup>이다.

[0072] 포토레지스트층 102의 노광 다음에, 노광-후 베이킹(PEB)이 시행된다. PEB는, 예를 들어 열판 위에서 또는 오븐 안에서 수행될 수 있다. PEB의 조건은, 예를 들어 특정 포토레지스트 조성물 및 층 두께에 따라 달라진다. PEB는 전형적으로 약 80 내지 150 °C의 온도에서, 약 30 내지 90 초의 시간으로 수행된다. 극성-교환 및 비교환 영역(각각 노광 및 비노광 영역에 상응) 사이 경계로 정의되는 잠상은 이에 의해 형성된다. 레지스트 패턴의 피쳐 지오메트리는 제한되지 않고 주입 및 비주입되는 기관의 영역의 지오메트리에 상응한다.

[0073] 포토레지스트층 102는 다음에 층의 노광된 영역을 제거하기 위해 현상되어, 비노광된 영역을 남겨, 도 1B에 나타난 바와 같은 다수의 피쳐를 갖는 레지스트 패턴 102'을 형성한다. 예시된 공정은 포지티브 톤 현상(PTD) 방법이다. PTD 현상액은 전형적으로 수성 알칼리성 현상액, 예를 들어 4급 수산화암모늄 용액, 예를 들어 0.26 노말농도(N)(2.38 wt%) 테트라메틸수산화암모늄(TMAH)과 같은 테트라-알킬수산화암모늄 용액이다. 대안으로서, 네가티브 톤 현상이 적합한 유기용매 현상액의 사용에 의해 수행될 수 있다. NTD는 포토레지스트층의 비노광 영역의 제거를 야기하여, 이들 영역의 극성 반전에 의해 노광된 영역을 뒤에 남긴다. 적합한 NTD 현상액은, 예를 들어 케톤, 에스테르, 에테르, 탄화수소 및 이들의 혼합으로부터 선택된 용매를 포함한다. 다른 적합한 용매는 포토레지스트 조성물에 사용되는 것들을 포함한다. 현상액은 바람직하게는 2-헵타논 또는 n-부틸아세테이트와 같은 부틸아세테이트이다.

[0074] 포토레지스트층의 현상은 레지스트 패턴 102'의 가장자리에서 기관 표면에 레지스트 스크 111의 존재를 야기할 수 있다. 레지스트 스크 111은 이온 주입 동안 도판트 프로파일 및 형성된 디바이스의 전기적 특성이 목표값으로부터 변경될 수 있으므로 요망되지 않는다.

[0075] 본원에서 기술되는 디스커밍 조성물의 층 112는 도 1C에 나타난 바와 같이 포토레지스트 패턴 102' 위에 형성된다. 디스커밍 조성물은 전형적으로 스핀-코팅에 의해 기관에 도입된다. 디스커밍 조성물의 고체 함량은 사용되는 특정 코팅 장치, 용액의 점도, 코팅 기구의 속도 및 스핀에 허용된 시간의 양에 근거하여 요망되는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다. 디스커밍 조성물층 112의 전형적인 두께는 200 내지 1500 Å이다.

[0076] 기관은 다음에 산 발생제로부터 디스커밍 조성물에서 산을 발생시키는 조건에 노광된다. TAG를 포함하는 디스커밍 조성물에서, 산을 발생시키기 위한 조건은 TAG에 의해 산의 발생을 야기하는 온도로 조성물을 가열하는 것을 포함한다. 기관의 가열은 디스커밍층에서 용매를 제거하고, TAG에 의해 산 발생을 야기하고, 발생된 산을 기관 위의 스크으로 확산시키고 스크에서 극성-변화 반응을 허용하도록 작용할 수 있다. 기관의 가열은 열판 위 또는 오븐 114 안에서 수행될 수 있으며, 도 1D-1에 나타난 바와 같이, 열판이 전형적이다. 적합한 베이킹 온도는 50 °C 초과, 예를 들어 70 °C 초과, 90 °C 초과, 120 °C 초과, 150 °C 초과이고, 70 내지 160 °C의 온도 및 약 30 내지 90 초의 시간이 전형적이다.



- [0077] 도 1D-2에 나타난 바와 같이, PAG-함유 디스커밍 조성물에서, 조건은 특정 PAG를 위한 활성 조사선 116, 예를 들어 특정 파장(예를 들어 365 nm, 248 nm, 193 nm 또는 EUV 파장)을 갖는 광에 대한 조성물의 노광을 포함한다. 디스커밍 조성물의 노광은 바람직하게 전체 디스커밍 조성물층을 노광하도록 침수 노출(flood exposure)에 의해 수행된다. 전형적으로, 기판은 노광 전에 베이킹되어 디스커밍 조성물로부터 용매를 제거하고, 다시 노광후 기판 위에서 발생된 산을 스킴으로 확산시키고 스킴 내에서 극성-변화 반응을 허용한다. 기판의 가열은 열판 위 또는 오븐 안에서 수행될 수 있으며, 열판이 전형적이다. 적합한 가열 온도는 노광-전 및 -후 베이킹 양쪽에서 50 °C 초과, 예를 들어 70 °C 초과, 90 °C 초과, 120 °C 초과, 150 °C 초과이고, 70 내지 160 °C의 온도 및 약 30 내지 90 초의 시간이 전형적이다. TAG 및 PAG의 조합을 포함하는 조성물에서는, 위에 기술한 조사선에 대한 노광 및 가열의 사용이 적용될 수 있다.
- [0078] 기판은 다음에 잔여 디스커밍 조성물 및 레지스트 스킴을 기판으로부터 제거하기 위해 세정제에 접촉시킨다. 세정제는 전형적으로 물, 알칼리 수용액, 또는 유기용매 또는 용매 혼합물이고, 위에 기술한 계면활성제와 같은 추가의 임의 성분을 포함할 수 있다. 적합한 알칼리 수용액은, 예를 들어 4급 수산화암모늄 용액, 예를 들어 0.26 노말농도(N)(2.38 wt%) 테트라메틸수산화암모늄(TMAH)과 같은 테트라-알킬수산화암모늄 용액을 포함한다. 적합한 유기용매는, 예를 들어 케톤, 에스테르, 에테르, 탄화수소 및 이들의 조합으로부터 선택된 용매를 포함한다. 적합한 케톤 용매는, 예를 들어 아세톤, 2-헥사논, 5-메틸-2-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 디이소부틸케톤, 사이클로헥사논, 메틸사이클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸에틸케톤 및 메틸이소부틸케톤을 포함한다. 적합한 에스테르 용매는, 예를 들어 메틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 아밀아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 부틸포르메이트, 프로필포르메이트, 에틸락테이트, 부틸락테이트 및 프로필락테이트를 포함한다. 적합한 에테르 용매는, 예를 들어 디옥산, 테트라하이드로퓨란 및 글리콜 에테르 용매, 예를 들어 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르 및 메톡시메틸부탄올을 포함한다. 적합한 아미드 용매는, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디메틸포름아미드를 포함한다. 적합한 탄화수소 용매는, 예를 들어 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화수소 용매를 포함한다. 추가로, 이들 용매의 조합, 또는 열거된 용매의 하나 이상과 위에 언급된 이외의 용매와의 혼합, 또는 물과의 혼합이 사용될 수 있다. 다른 적합한 용매는 포토레지스트 조성물에 사용되는 것들을 포함한다.
- [0079] 도 1E에 나타난 바와 같이, 스킴-프리 표면을 갖는 기판 100은 이온 빔 118이 발생되고 기판 100과 접촉하도록 되는 이온 주입 기구로 도입된다. 불순물은 전형적으로 n-타입(예를 들어, 인 또는 비소) 또는 p-타입(예를 들어, 붕소)이고 소스, 예를 들어 포스핀, 아르신(arsine) 또는 보론 트리플루오라이드 같은 가스 소스, 또는 고체 비소 또는 인과 같은 고체 소스로부터 발생된 이온화 종으로서 이온 빔에 존재한다. 이온 빔으로부터의 불순물 원자는 선택적으로 기판 100으로 도입되어 포토레지스트 패턴 102'에 의해 커버되지 않은 기판의 영역에서 도핑된 영역 120을 형성한다.
- [0080] 이온 주입 공정 다음에, 포토레지스트 패턴 102'는 기판의 표면으로부터 벗겨진다. 기판으로부터 포토레지스트 패턴 102'를 벗기기 위해 적합한 기술 및 화학은 본 분야에서 공지이다. 레지스트 패턴은, 예를 들어 산소 플라즈마에 의해 제거되고 남은 잔사는 표준 수성 클리닝 화학, 예를 들어 RCA(SC1+SC2) 습식 화학적 클리닝에 의해 제거될 수 있다. 기판 표면으로부터 레지스트 패턴의 제거 후에, 예를 들어 주입 공정 동안 야기된 기판의 손상을 복구하고 도판트 원자를 활성화시키기 위해, 기판은 전형적으로 열 어닐링 처리를 받는다. 어닐링 기술은 본 분야에서 공지이고, 주입 공정으로 야기된 기판의 손상을 복구하기 위한 시간 동안 고온에서 웨이퍼를 가열하는 것을 포함한다. 어닐링은 전형적으로 신속한 열 처리기 또는 확산 로에서 불활성 가스 분위기 중에 수행된다. 어닐링 조건은, 예를 들어 도판트 재료, 도판트가 주입되는 재료 및 요망되는 도판트 프로파일에 좌우된다. 얻어진 구조를 도 1F에 나타내었다.
- [0081] 다음의 비-제한적인 실시예는 본 발명의 예시이다.
- [0082] 실시예
- [0083] 포토레지스트 디스커밍 조성물
- [0084] 실시예 1

[0085] 2.153 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0086] 실시예 2

[0087] 2.148 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 p-톨루엔설포네이트, 0.006 g의 POLYFOX PF-656 계면활성제(Omnova Solutions Inc.) 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0088] 실시예 3

[0089] 2.145 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.055 g의 암모늄 퍼플루오로부탄설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0090] 실시예 4

[0091] 2.153 g의 폴리아크릴산, 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0092] 실시예 5

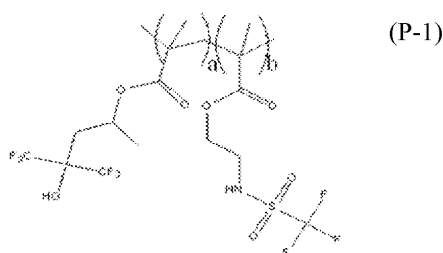
[0093] 2.153 g의 폴리비닐알콜, 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0094] 실시예 6

[0095] 2.153 g의 폴리비닐피롤리돈, 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0096] 실시예 7

[0097] 2.153 g의 화학식 (P-1)의 공중합체(a/b=90/10 중량비), 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 p-톨루엔설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.



[0098]

[0099] 실시예 8

[0100] 2.157 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.043 g의 3-플루오로피리디늄 트리플레이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0101] 실시예 9

[0102] 2.114 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.086 g의 3-플루오로피리디늄 퍼플루오로부탄설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0103] 실시예 10

[0104] 2.143 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.057 g의 3-플루오로피리디늄 캄포설포네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마

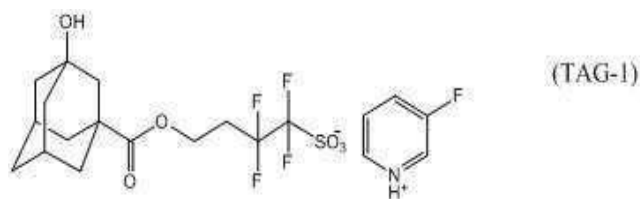
이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0105] 실시예 11

[0106] 2.153 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.047 g의 3-플루오로피리디늄 트리플루오로벤젠 설퍼네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0107] 실시예 12

[0108] 2.113 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.087 g의 열산 발생제(TAG-1) 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.



[0109] 실시예 13

[0111] 2.159 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.041 g의 피리디늄 p-톨루엔 설퍼네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0112] 실시예 14

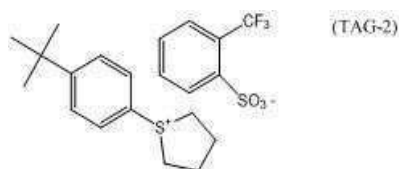
[0113] 2.173 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.027 g의 암모늄 p-톨루엔 설퍼네이트 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

[0114] 실시예 15

[0115] 2.173 g의 폴리아크릴산, 0.027 g의 암모늄 p-톨루엔 설퍼네이트 및 97.8 g의 물을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.

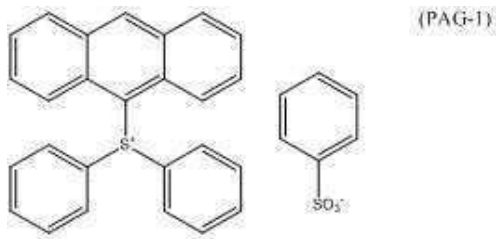
[0116] 실시예 16

[0117] 2.131 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.069 g의 열산 발생제(TAG-2) 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.



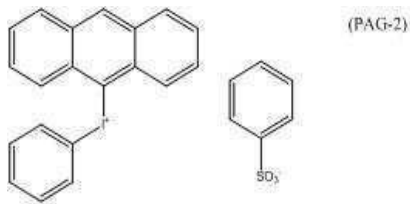
[0118] 실시예 17

[0120] 2.110 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.090 g의 포토에시드 발생제(PAG-1) 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.



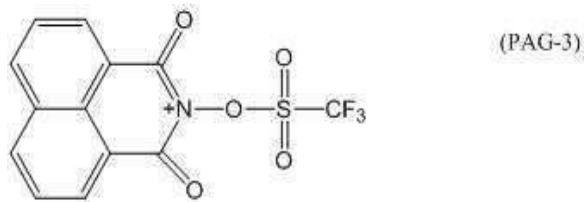
실시예 18

2.131 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.069 g의 포토에시드 발생제(PAG-2) 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.



실시예 19

2.140 g의 n-부틸메타크릴레이트/메타크릴산의 공중합체(77/23 중량비), 0.060 g의 포토에시드 발생제(PAG-3) 및 97.8 g의 4-메틸-2-펜탄올을 모든 성분이 용해될 때까지 함께 혼합하였다. 생성된 혼합물을 0.2 마이크론 나일론 필터로 여과하였다.



리소그래피 공정

실시예 20(비교)

EPIC 2096 ArF 포토레지스트(Rohm and Haas Electronic Materials LLC, Marlborough, MA)를 유기 바닥 반사방지 코팅(BARC) 이중층(AR<sup>TM</sup>137 20 nm/AR<sup>TM</sup>26N 76 nm) 코팅된 TEL Clean Track Lithius i+(Tel Clean Track) 위 12-인치 실리콘 웨이퍼 위에 스핀-코팅하고 웨이퍼를 120 °C에서 60 초 동안 소프트베이킹(SB)하였다. 30 nm 두께 OC<sup>TM</sup>2000 탑코트층(Rohm and Haas Electronic Materials)을 TEL Clean Track 위의 포토레지스트층 위에 적용하고 90 °C에서 60 초 동안 베이킹하였다. 코팅된 웨이퍼를 ASML ArF 1900i에서 NA=1.35, Dipole 35V illumination(0.9/0.76 sigma), 및 x polarization으로 노광한 다음 95 °C에서 60 초 동안 노광-후 베이킹(PEB)하였다. 코팅된 웨이퍼를 0.26 N(노말) 수성 TMAH 용액으로 12 초 동안 Tel Lithus GP nozzle로 처리하여 140 nm 1:1 트렌치를 형성하였다. 140 nm 트렌치에서의 임계 치수(CD) 측정은 Hitachi CG 4000 SEM에서 시행하고, 스컴의 존재 및 상대적 함량은 SEM로 20 mJ/cm<sup>2</sup>에서 생산된 이미지를 사용하여 육안으로 검사하였다. 관찰된 스컴의 상대적 함량은 최소로부터 최대까지의 스케일로 다음과 같이 분류하였다: 스컴 없음(육안으로 관찰되는 스컴 없음) < 약간의 스컴 < 중등도 스컴 < 심한 스컴. 심한 스컴의 존재는 형성된 레지스트-패턴의 웨이퍼 상에서 관찰되었다.

실시예 21-23

TEL Clean Track을 사용하여 실시예 20에서 형성된 패턴 웨이퍼 위에 실시예 1의 디스커밍 조성물 600 Å 두께층을 스핀-코팅하였다. 웨이퍼를 70 °C에서 60 초 동안 베이킹하고, Clean Track 상에서 2.38% TMAH 현상액 세정제에서 30 초 동안 세정하고 물로 세정하였다. 140 nm 트렌치에서의 임계 치수(CD) 측정은 Hitachi CG 4000

SEM에서 시행하고, 스컴의 존재 및 상대적 함량은  $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 에서 검사하였다. 이 공정을 실시예 2 및 3의 디스커밍 조성물을 사용하여 반복하였다. 결과는 표 1에 나타낸다.

**표 1**

[0133]

실시예	디스커밍 조성물	$20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 에서의 CD(nm)	140 nm 트렌치 1:1의 스컴
20 (비교)	-	123	심한 스컴
21	실시예 1	137	스컴 없음
22	실시예 2	139	스컴 없음
23	실시예 3	133	약간의 스컴

[0134]

실시예 24-33

[0135]

디스커밍 조성물로서 실시예 4-13의 포토레지스트 디스커밍 조성물을 대체한 것을 제외하고는 실시예 21의 공정을 수행하였다. 디스커밍 조성물 처리는 레지스트-패턴 웨이퍼 상에서 스컴의 존재를 감소 또는 제거하는 데 유효한 것으로 기대된다.

[0136]

실시예 34-36

[0137]

디스커밍 조성물로서 실시예 14-16의 포토레지스트 디스커밍 조성물을 대체한 것을 제외하고는 실시예 21의 공정을 수행하였고 웨이퍼를  $135^\circ\text{C}$ 에서 60 초 동안 베이킹하였다. 디스커밍 조성물 처리는 레지스트-패턴 웨이퍼 상에서 스컴의 존재를 감소 또는 제거하는 데 유효한 것으로 기대된다.

[0138]

실시예 37-39

[0139]

실시예 20에서 기술한 바와 같은 패턴 웨이퍼 위에 실시예 17-19의 디스커밍 조성물의  $600 \text{ \AA}$  두께 층을 스퍼-코팅하였다. 웨이퍼를  $90^\circ\text{C}$ 에서 60 초 동안 베이킹하고, i-line( $365 \text{ nm}$ ) 노광 기구 상에서  $50 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 를 사용하여 침수 노출하고, 다시  $70^\circ\text{C}$ 에서 60 초 동안 베이킹하였다. 웨이퍼를 코터-현상액 기구 상에서 2.38% TMAH 현상액에서 30 초 동안 세정하고 물로 세정하였다. 디스커밍 조성물 처리는 레지스트-패턴 웨이퍼 상에서 스컴의 존재를 감소 또는 제거하는 데 유효한 것으로 기대된다.

[0140]

이온 주입

[0141]

실시예 40-59

[0142]

실시예 20-39의 웨이퍼를  $\text{BF}_3$  소스를 사용하여  $\text{B}^{11}$ ( $10^{14}$  원자/ $\text{cm}^2$ ,  $40 \text{ keV}$ )로 이온 주입하였다. 웨이퍼의 이온 주입 도판트 프로파일은 실시예 20의 웨이퍼 보다 개선될 것으로 기대된다.

도면

도면1

