(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0142783
(43) 공개일자 2016년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/32 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/095 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/32 (2013.01)
G03F 7/0384 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0068686
(22) 출원일자 2016년06월02일
심사청구일자 2016년07월12일
(30) 우선권주장
62/170,538 2015년06월03일 미국(US)

(71) 출원인
롬 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
주, 화싱
미합중국 18925 펜실베니아주 펄롱 레드 버드 레인 2114
리, 밍키
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

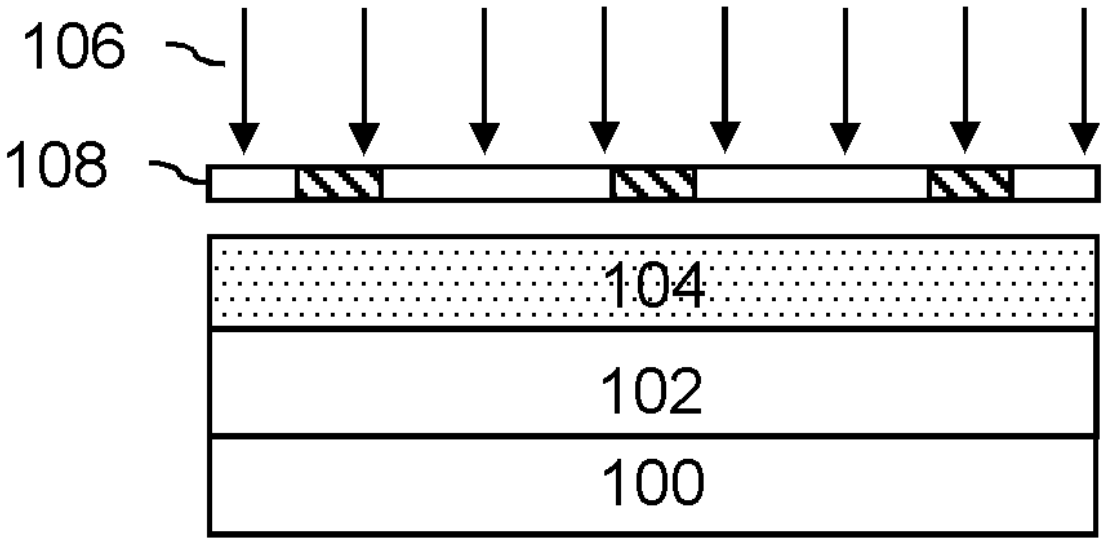
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **패턴 처리 방법**

(57) 요 약

패턴 처리 방법은 하기를 포함한다: (a) 패턴 특징을 이의 표면에 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 상기 패턴 특징에 패턴 처리 조성물을 적용하는 단계로서, 상기 블록 공중합체는 제1 블록 및 제2 블록을 포함하고, 상기 제1 블록은 에틸렌적으로 불포화된 중합성 그룹 및 수소 수용체 그룹을 포함하는 제1 단량체로부터 형성된 단위를 포함하고, 상기 수소 수용체 그룹은 질소-함유 그룹이고, 그리고 상기 제2 블록은 에틸렌적으로 불포화된 중합성 그룹 및 사이클릭 지방족 그룹을 포함하는 제2 단량체로부터 형성된 단위를 포함하는, 상기 적용 단계; 및 (c) 상기 기판으로부터 잔여 패턴 처리 조성물을 세정하여, 상기 블록 공중합체의 일부가 상기 패턴 특징에 결합하도록 잔류하도록 하는 단계. 상기 방법은 고해상도 패턴을 제공하기 위한 반도체 장치의 제조에 있어 특정 적용가능성을 갖는다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
G03F 7/0955 (2013.01)
G03F 7/70925 (2013.01)
(72) 발명자
자인, 비풀
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
박, 종근
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
허스타드, 필립 디.
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455
성, 진욱
미합중국 01752 매사추세츠주 말버러 포레스트 스트리트 455

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 반도체 기판 표면 상에 패턴화된 특징을 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계;

(b) 패턴 처리 조성물을 상기 패턴화된 특징에 도포하는 단계로서, 상기 패턴 처리 조성물이 블록 코폴리머 및 용매를 포함하고, 상기 블록 코폴리머가 제1 블록 및 제2 블록을 포함하고, 상기 제1 블록이 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹 및 수소 수용체 그룹을 포함하는 제1 모노머로부터 형성된 단위체를 포함하고, 상기 수소 수용체 그룹이 질소-함유 그룹이며, 상기 제2 블록이 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹 및 고리형 지방족 모이어티를 포함하는 제2 모노머로부터 형성된 단위체를 포함하는, 단계; 및

(c) 상기 기판으로부터 잔류 패턴 처리 조성물을 헹궈내서, 상기 패턴화된 특징에 결합된 상기 블록 코폴리머 부분을 남기는 단계를 포함하는, 패턴 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 패턴화된 특징이 포토레지스트 패턴인, 패턴 처리 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 포토레지스트 패턴이,

(a1) 포토레지스트 조성물 층을 반도체 기판 상에 도포시키는 단계로서, 상기 포토레지스트 조성물이 산 절단가능한 이탈 그룹을 포함하는 수지, 광산 발생제및 용매를 포함하며, 상기 산 절단가능한 이탈 그룹의 절단에 의해서 산 그룹 및/또는 알코올 그룹이 형성되는, 단계;

(a2) 상기 포토레지스트 층을 패턴화된 포토마스크를 통해 활성화되는 방사선에 노광시키는 단계;

(a3) 상기 포토레지스트 층을 가열시키는 단계로서, 상기 산 발생제에 의해 발생된 산에 의해서 상기 산 절단가능한 이탈 그룹이 절단되고, 이에 의해 상기 산 그룹 및/또는 상기 알코올 그룹이 형성되는, 단계; 및

(a4) 상기 노광된 포토레지스트 조성물 층을 유기 용매 현상제로 현상시켜서, 산 그룹 및/또는 알코올 그룹을 포함하는 포토레지스트 패턴을 형성시키는 단계를 포함하는 단계들에 의해 형성되는, 패턴 처리 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질소-함유 그룹이 아민, 아마이드 및 피리딘으로부터 선택되는, 패턴 처리 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 모노머가 N,N-디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 또는 비닐 피리딘인, 패턴 처리 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고리형 지방족 그룹이 단일고리형인, 패턴 처리 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고리형 지방족 그룹이 다중고리형인, 패턴 처리 방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 고리형 지방족 그룹이 임의로 치환된 사이클로헥실 그룹, 임의로 치환된 아다만틸 그룹 및 임의로 치환된 노르보르닐 그룹 중 하나 이상으로부터 선택되는, 패턴 처리 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 블록이 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹을 포함하는 제3 모노머로부터 형성된 단위체를 포함하고, 상기 제2 모노머 및 상기 제3 모노머가 상이한, 패턴 처리 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 코폴리머가 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹을 포함하는 제4 모노머로부터 형성된 단위체를 포함하는 제3 블록을 포함하는, 패턴 처리 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 블록이 산-불안정한 그룹을 함유하지 않는, 패턴 처리 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 블록 코폴리머가 플루오로알킬 그룹을 함유하지 않는, 패턴 처리 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 전자 소자의 제조에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 패턴 처리용 방법 및 조성물에 관한 것이다. 상기 방법 및 조성물은 미세 패턴을 형성시키기 위한 네거티브 톤 현상 수축 공정(negative tone development shrink process)에서 반도체 소자를 제조하는데 구체적으로 사용된다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 제조 산업에서, 포토레지스트 물질은 반도체 기판 상에 배치된 하나 이상의 기저(underlying) 층, 예컨대 금속, 반도체 및 유전 층에 뿐만 아니라 기판 자체에 이미지를 전사하는데 사용된다. 반도체 소자의 집적 밀도를 증가시키고, 나노미터 범위의 치수를 갖는 구조를 형성시킬 수 있도록, 고분해능을 갖는 포토레지스트 및 포토리소그래피 가공 도구가 개발되어 왔으며 계속해서 개발되고 있다.

[0003] 포지티브 톤 화학적 증폭 포토레지스트는 포지티브 톤 현상 (PTD) 공정을 사용한 고분해능 가공에 통상적으로 사용된다. PTD 공정에서, 포토레지스트 층의 노광된 영역은 현상제 용액, 전형적으로는 수성 알칼리 현상제 중에 가용되어 기판 표면으로부터 제거되는 반면, 현상제 중에 불용되는 노광되지 않은 영역은 현상 후에 남아있어서 포지티브 이미지를 형성시킨다. 리소그래피 성능을 개선시키기 위해서, 액침 리소그래피 도구는 이미지형성 장치, 예를 들면 KrF 또는 ArF 광원을 갖는 스캐너 렌즈의 개구 수 (NA)를 효과적으로 증가시키도록 개발되었다. 이것은 반도체 웨이퍼의 상부 표면과 이미지형성 장치의 마지막 표면 사이에 비교적 큰 굴절율의 유체(즉, 침지 유체)를 사용함에 의해서 수행된다.

[0004] 재료 및 가공 둘 모두의 측면으로부터 포지티브 톤 현상을 사용하여 성취된 것을 넘어 실제 분해능을 연장시키기 위해서 상당한 노력이 행해져 왔다. 하나의 그와 같은 예는 네거티브 톤 현상 (NTD) 공정이다. NTD 공정에 의해, 중요한 암 시야 층을 인쇄하기 위해 명 시야 마스크를 사용하여 얻은 우수한 이미지형성 품질을 사용함으로써, 표준 포지티브 톤 이미지형성과 비교하여 개선된 분해능 및 공정 윈도우가 가능해진다. NTD 레지스트는 전형적으로 산-불안정한 (이것은 또한 본원에서 산-절단가능한으로 칭해짐) 그룹을 갖는 수지 및 광산 발생제를 사용한다. 화학 방사선으로의 노광에 의해 광산 발생제는 산을 형성시키는데, 이 산은 노광 후 베이킹 동안 산-불안정한 그룹을 절단시켜서 노광된 영역 중에 극성 스위치를 생성시킨다. 결과적으로, 레지스트의 비노광 영역이 유기 용매 현상제에 의해 제거될 수 있고 불용성의 노광된 영역에 의해 형성된 패턴이 남게 되도록, 레지스트의 노광 영역과 비노광 영역 사이에 용해도 특성에서의 차가 나타난다.

[0005] 표준 레지스트 패턴화 기술을 사용하여 전형적으로 얻어진 것들을 넘어 분해능을 추가로 연장시키기 위해서, 패턴 수축을 위한 다양한 공정이 제안되었다. 이러한 공정에는, 예를 들면 인접한 라인 사이, 또는 트렌치 또는 홀 패턴 내의 간격을 감소 (즉, "수축")시키기 위해서 레지스트 패턴 측벽의 유효 두께를 증가시키는 것이 포함된다. 이와 관련하여, 특징(feature), 예컨대 패턴으로부터 형성된 트렌치 및 콘택트 홀이 더 작게 제조될 수

있다. 공지된 수축 기술에는 예를 들면, 화학적 기상 증착 (CVD) 보조, 산 확산 레지스트 성장, 열 유동 및 폴리머 배합물 자가-조립이 포함된다.

[0006] CVD 보조 수축 공정 (문헌 [K. Oyama et al, "The enhanced photoresist shrink process technique toward 22nm node", *Proc. SPIE* 7972, Advances in Resist Materials and Processing Technology XXVIII, 79722Q (2011)] 참고)에서는, 예를 들면, 콘택트 홀, 라인/공간 또는 트렌치 패턴을 포함하는 포토레지스트 패턴 위에 형성된 CVD-증착 층이 사용된다. CVD 물질은 다시 에칭되어, 레지스트 패턴의 측벽 상에 상기 물질이 남게 된다. 이것은 레지스트 패턴의 유효 측면 치수를 증가시켜서, 에칭될 기저 층을 노출시키는 개방 영역을 감소시킨다. CVD 보조 수축 기술에는, 고가이며 공정의 복잡성을 부가시키고 공정 처리량의 측면에서 불리한 CVD 및 에칭 도구가 사용되어야 한다.

[0007] RELACS 공정 (문헌 [L. Peters, "Resists Join the Sub-λ Revolution", *Semiconductor International*, 1999. 9) 참고)으로도 칭해지는 산 확산 레지스트 성장 공정에서는, PTD-생성된 레지스트 패턴화 표면 위에 산-촉매화된 가교결합가능한 물질이 코팅된다. 상기 물질의 가교결합은, 베이킹 단계 동안 가교결합가능한 물질 내로 확산되는 레지스트 패턴 중에 존재하는 산 성분에 의해서 촉매화된다. 가교결합은 산 확산 영역 내 레지스트 패턴 근방의 물질에서 일어나서 상기 패턴의 측벽 상에 코팅을 형성시켜, 패턴의 개방 영역의 측면 치수를 감소시킨다. 이 공정에서는 전형적으로 등-밀집 바이어스(iso-dense bias: IDB)가 나타나는데, 여기서 레지스트 패턴 상에서 가교결합된 층의 성장은 인접한 레지스트 패턴 (사이의 공간) 밀도에 따라 다이 표면을 가로질러 불균일하게 나타난다. 결과적으로, 동일한 특징에 대한 "수축" 정도는 패턴 밀도를 기초로 다이를 가로질러 가변될 수 있다. 이에 의해, 동일한 장치인 것으로 의도되는 다이를 가로질러 전기적 특성에서의 변화 및 패턴화 결함이 초래될 수 있다.

[0008] 폴리머 배합물 자가-조립 (문헌 [Y. Namie et al, "Polymer blends for directed Self-Assembly", *Proc. SPIE* 8680, Alternative Lithographic Technologies V, 86801M (2013)])에는, 포토레지스트 패턴 위에 친수성 및 소수성 폴리머의 비혼화성 배합물을 함유하는 조성물을 코팅시키는 것이 포함된다. 그 후, 상기 조성물을 어닐링시켜 폴리머를 상 분리시키는데, 여기서 친수성 폴리머는 레지스트 패턴 측벽 쪽으로 우선적으로 분리되고, 소수성 폴리머는 레지스트 패턴 측벽 사이 용적의 나머지를 채운다. 다음으로, 소수성 폴리머가 용매 현상에 의해 제거되어, 레지스트 패턴 측벽 상에 친수성 폴리머가 남게 된다. 폴리머 배합물 자가-조립은 근접성(proximity) 및 사이즈 효과를 갖는 것으로 확인되었다. 수축 비가 2개 폴리머의 용적 비에 의해 결정되기 때문에, 모든 특징은 동일한 절대 양만큼보다는 동일한 상대적 퍼센트만큼 수축된다. 이에 의해 산 확산 레지스트 성장 기술에 관하여 설명된 것과 동일한 문제가 초래될 수 있다.

[0009] 최신 기술과 관련된 하나 이상의 문제를 해결하고 전자 소자 제조에서 미세 패턴을 형성시킬 수 있는 개선된 패턴 처리 방법 및 패턴 처리 조성물이 당해 기술에서 계속적으로 요구되고 있다.

[0010] 요약

[0011] 본 발명의 제1 측면에 따르면, 조성물이 제공된다. 상기 조성물은 블록 코폴리머 및 유기 용매를 포함하고, 상기 블록 코폴리머는 제1 블록 및 제2 블록을 포함한다. 상기 제1 블록은 수소 수용체 그룹을 포함하는 제1 단위체를 포함하고, 상기 수소 수용체 그룹은 질소-함유 그룹이고, 상기 제2 블록은 고리형 지방족 모이어티를 포함하는 제2 단위체를 포함한다.

[0012] 본 발명의 추가 측면에 따르면, 패턴 처리 방법이 제공된다. 상기 방법은 (a) 반도체 기판 표면 상에 패턴화된 특징을 포함하는 반도체 기판을 제공하는 단계; (b) 패턴 처리 조성물을 상기 패턴화된 특징에 도포하는 단계로서, 상기 패턴 처리 조성물이 블록 코폴리머 및 용매를 포함하고, 상기 블록 코폴리머가 제1 블록 및 제2 블록을 포함하고, 상기 제1 블록이 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹 및 수소 수용체 그룹을 포함하는 제1 모노머로부터 형성된 단위체를 포함하고, 상기 수소 수용체 그룹이 질소-함유 그룹이며, 상기 제2 블록이 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹 및 고리형 지방족 모이어티를 포함하는 제2 모노머로부터 형성된 단위체를 포함하는, 단계; 및 (c) 상기 기판으로부터 잔류 패턴 처리 조성물을 헹궈내서, 패턴화된 특징에 결합된 블록 코폴리머 부분을 남기는 단계를 포함한다.

[0013] 패턴 처리 조성물, 코팅된 기판 및 본원에 기재된 방법에 의해 형성된 전자 소자가 또한 제공된다. 본 발명은 고분해능 패턴을 제공하기 위한 반도체 소자의 제작에 구체적으로 적용가능하다.

[0014] 본원에 사용된 용어들은 단지 구체적인 구현예를 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하려는 것이 아니다. 본원에 사용된 단수 형태는 문맥이 명확하게 다른 것을 나타내지 않는다면 단수 및 복수 형태 둘 모두를 포함하는

것으로 의도된다. 폴리머 구조에 사용된 이니셜 "*b*" 및 "*r*"은 각각 블록 및 랜덤 폴리머를 칭한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 발명을, 유사 도면 부호가 유사 특성을 나타내는 하기 도면을 참고로 설명할 것이다:

도 1a 내지 1f는 본 발명에 따른 패턴 처리 공정에 대한 공정 흐름도이다.

도 2 내지 8은 본 발명에 따른 패턴 처리 조성물로 처리하기 전 및 후의, 포토레지스트 패턴에 대한 용량(dose)의 함수로서의 CD의 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] ***패턴 처리 조성물***

[0017] 본 발명의 패턴 처리 조성물은 블록 코폴리머 및 유기 용매를 포함하며, 하나 이상의 부가적이며 임의적인 성분을 포함할 수 있다. 상기 블록 코폴리머는 제1 블록 및 제2 블록을 포함한다. 상기 제1 블록은 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹, 및 질소-함유 그룹인 수소 수용체 그룹을 포함하는 제1 모노머로부터 형성된 단위체를 포함한다. 상기 제2 블록은 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹 및 고리형 지방족 그룹을 포함하는 제2 모노머로부터 형성된 단위체를 포함한다. 패턴, 예를 들면, NTD-형성된 포토레지스트 패턴, 예컨대 콘택트 홀, 트렌치, 또는 라인 및 공간 패턴 위에 코팅되는 경우에 상기 조성물은, 특징 사이즈 또는 밀도와는 상관없이 일관된 수축 값을 허용한다. 즉, 상기 조성물은 최소의 근접 바이어스를 나타내거나 근접 바이어스를 전혀 나타내지 않는 수축 패턴을 허용한다. 또한, 본 패턴 처리 조성물은 스핀-코팅 도구를 사용하여 코팅되어, 포토레지스트 패턴화 공정을 사용한 집적시 용이함 및 간편화된 가공을 허용할 수 있다.

[0018] 상기 블록 코폴리머는 전형적으로, 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹을 갖는 모노머로부터 형성된 단위체로 구성된다. 그와 같은 바람직한 모노머는 비닐, 예를 들면, (C1 내지 C3 알킬 또는 할로알킬)아크릴레이트로부터 독립적으로 선택된 중합가능한 그룹을 갖는 것들이다. 적합한 할로알킬아크릴레이트는 예를 들면, 플루오로알킬, 클로로알킬, 브로모알킬 및 아이오도알킬아크릴레이트를 포함하며, 플루오로알킬아크릴레이트가 바람직하다. 블록 코폴리머는 임의로 할로알킬 그룹 비함유, 예를 들면, 플루오로알킬, 클로로알킬, 브로모알킬 및/또는 아이오도알킬 그룹 비함유일 수 있다.

[0019] 패턴 처리 조성물에 적합한 블록 코폴리머는 둘 이상의 블록, 예를 들면, 2, 3, 4개 이상의 블록을 포함할 수 있다. 상기 코폴리머를 구성하는 하나 이상의 블록은 독립적으로 예를 들면, 선형 블록, 분지형 블록, 스타형 블록, 수지상 블록, 및 이들의 조합물로부터 선택될 수 있다. 전형적으로, 상기 블록 코폴리머는 선형 코폴리머이며, 여기서 상기 코폴리머의 각각의 블록은 선형이다. 코폴리머의 블록은 예를 들면, 호모폴리머로서, 또는 둘 이상의 상이한 단위체, 예를 들면 2, 3, 4개 이상의 상이한 단위체를 함유하는 코폴리머로서 형성될 수 있다.

[0020] 블록 코폴리머는, 레지스트 패턴화 공정 동안 탈보호의 결과로 레지스트 패턴 표면 상에 존재하는 산 및/또는 알코올 그룹과 결합시킴으로써 NTD-형성된 포토레지스트 패턴에 결합될 수 있다. 블록 코폴리머는, 이 블록 코폴리머를 레지스트 패턴의 탈보호된 그룹에 부착시키기 위한 고정(anchoring) 그룹을 포함하는 제1 블록을 갖는다. 상기 고정 성분은 질소-함유 수소 수용체 그룹을 포함하는 단위체를 포함한다. 블록 코폴리머는 레지스트 패턴의 치수를 효과적으로 증가시키기 위해서 부가 길이를 블록 코폴리머에 부가하기 위한, 제1 블록에 직접 또는 간접적으로 부착된 제2 블록을 갖는다. 제2 블록은 고리형 지방족 모이어티를 포함하는 단위체를 포함한다. 제2 블록은 바람직하게는 낮은 선폭 조도 (LWR)를 갖는 매끄러운 표면을 제공하는데 효과적이다.

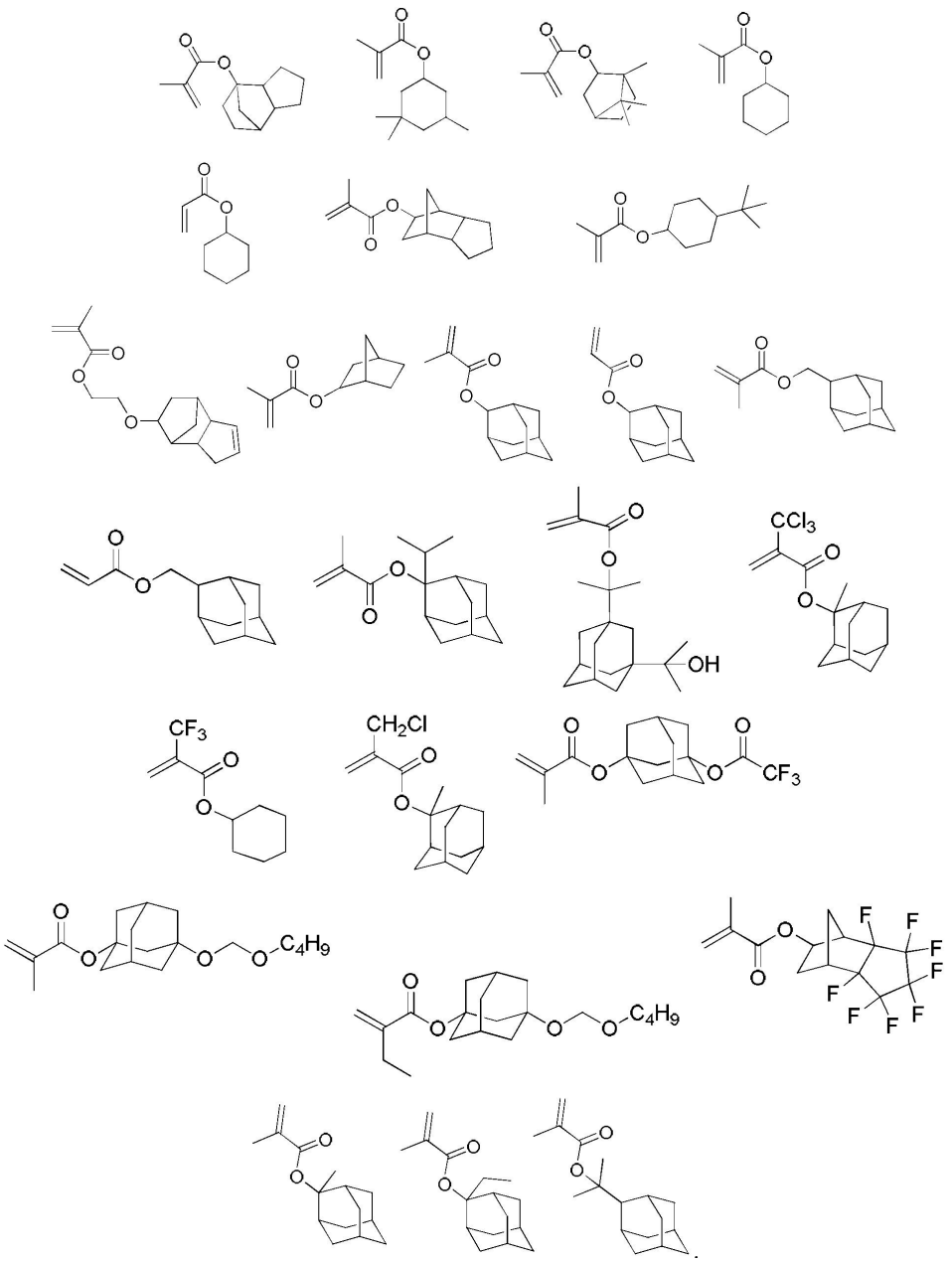
[0021] 제1 블록의 고정 그룹은 폴리머 주쇄에 펜던트된다. 상기 제1 블록에 대한 폴리머 주쇄는 전형적으로 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹을 갖는 모노머로부터 형성된 단위체로 구성되는데, 상기 에틸렌 불포화 중합가능한 그룹 중 바람직한 것은 비닐, 예를 들면, (C1 내지 C3 알킬 또는 할로알킬)아크릴레이트, 예컨대 플루오로알킬아크릴레이트, 및 비닐 피리딘이다. 수소 수용체 함유 그룹은 레지스트 패턴의 표면에서 탈보호된 산 그룹 및/또는 알코올 그룹과 결합, 바람직하게는 이온 또는 수소 결합을 형성시키는데 효과적이다. 수소 수용체 함유 그룹은 질소-함유 그룹이다. 적합한 질소-함유 그룹은 레지스트 패턴의 표면에서 산 그룹과 이온 결합을 형성할 수 있다. 적합한 질소-함유 그룹은 예를 들면, 아민, 예를 들면, 1차 아민, 예컨대 N-메틸아민, N-에틸아민, 1-아미노프로판, 2-아미노프로판 및 N-t-부틸아민, 2차 아민, 예컨대 디메틸아민, 메틸에틸아민 및 디에틸아민, 및 3차 아민, 예컨대 트리메틸아민; 아마이드, 예를 들면, 알킬아마이드, 예컨대 N-메틸아마이드, N-에틸아마이드,

N-페닐아마이드 및 N,N-디메틸아마이드; 이민, 예를 들면, 1차 및 2차 알디민 및 케티민; 디아진, 예를 들면 임의로 치환된 피라진, 피페라진, 페나진; 디아졸, 예를 들면, 임의로 치환된 피라졸, 티아디아졸 및 이미다졸; 임의로 치환된 피리딘, 예를 들면, 피리딘, 2-비닐피리딘 및 4-비닐피리딘; 피리디늄; 임의로 치환된 피롤리돈, 예를 들면, 2-피롤리돈, N-비닐피롤리돈 및 사이클로헥실 피롤리딘; 및 이들의 조합물로부터 선택된 하나 이상의 그룹을 포함한다. 이 중에서, 아민, 아마이드 및 비닐피리딘이 바람직하다. 질소-함유 그룹은 임의로 폴리머 주쇄에 펜던트된 고리, 예를 들면, 피리딘, 인돌, 이미다졸, 트리아진, 피롤리딘, 아자사이클로프로판, 아자사이클로부탄, 피페리딘, 피롤, 푸린, 디아제티딘, 디티아진, 아조카인, 아조난, 퀴놀린, 카바졸, 아크리딘, 인다졸 및 벤즈이미다졸의 형태일 수 있다. 바람직하게는, 질소-함유 그룹은 입체적인 이유로 질소 원자에 대한 알파 위치에 3개 미만, 2개 미만 또는 1개 미만 (즉, 갖지 않음)의 분지된 탄소를 갖는다. 제1 블록은 전형적으로 산-불안정한 그룹을 함유하지 않는다.

[0022] 제1 블록에 적합한 모노머 단위체는 예를 들면, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(N,N-디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(tert-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-N-모폴리노에틸 아크릴레이트, 2-N-모폴리노에틸 메타크릴레이트, 3-디메틸아미노네오펜틸 아크릴레이트, N-(t-BOC-아미노프로필) 메타크릴아마이드, N-[2-(N,N-디메틸아미노)에틸]메타크릴아마이드, N-[3-(N,N-디메틸아미노)프로필]아크릴아마이드, N-[3-(N,N-디메틸아미노)프로필]메타크릴아마이드, 2-비닐피리딘, 4-비닐피리딘, N-(3-아미노프로필)메타크릴아마이드, 2-아미노에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)스티렌, 4-N-tert-부톡시카보닐 피페리딘-1-메타크릴레이트, 4-(디메틸아미노)스티렌, 및 N-비닐피롤리돈을 포함한다.

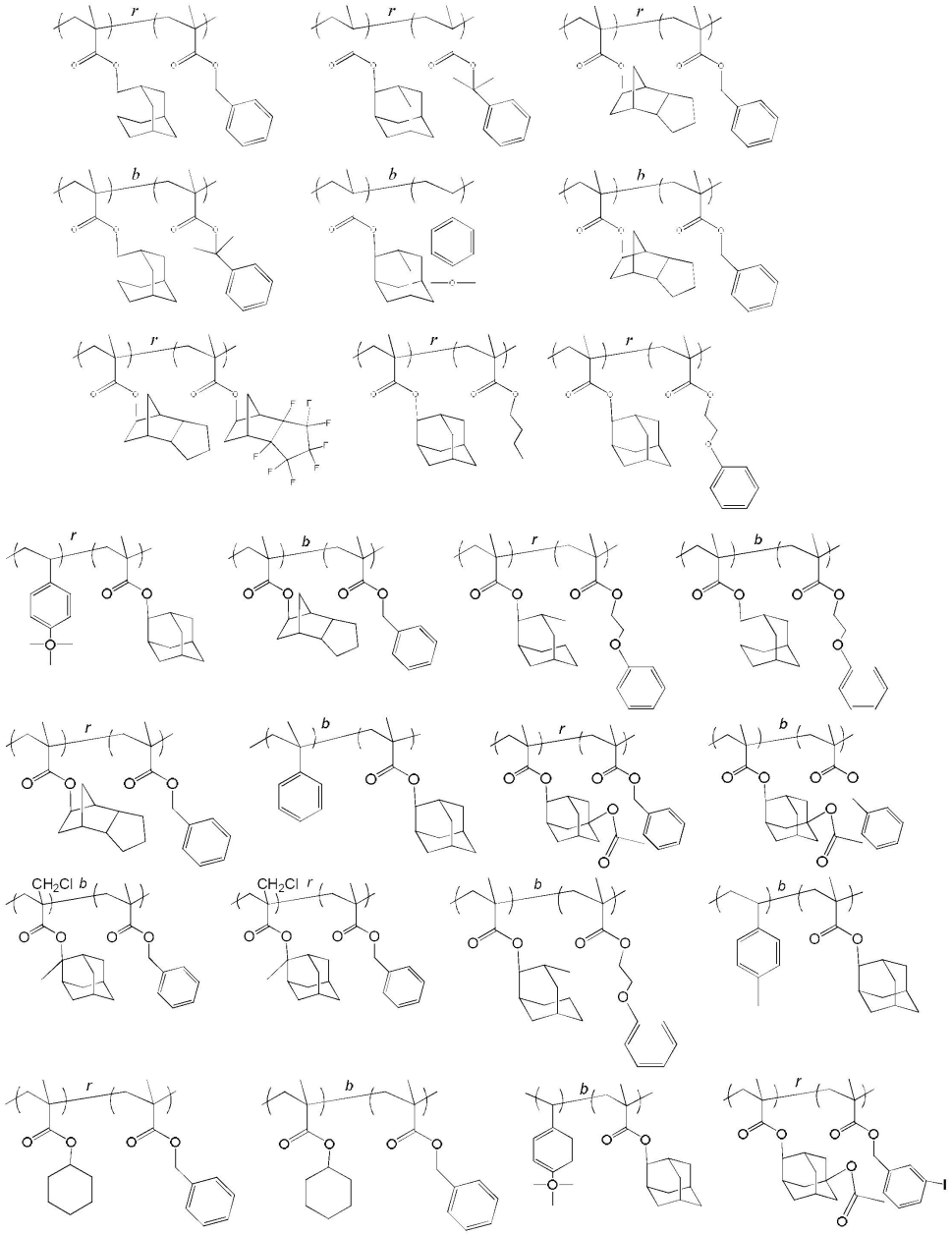
[0023] 제2 블록은 고리형 지방족 모이어티를 포함하는 단위체를 포함한다. 적합한 고리형 지방족 모이어티는 단일고리형 및 다중고리형 구조를 포함한다. 다중고리형 구조는 예를 들면, 융합, 가교 또는 속박된(tethered)-구조일 수 있고, 포화 또는 불포화일 수 있다. 적합한 고리형 지방족 모이어티는 예를 들면, 임의로 치환된 C3 내지 C20 고리형 모이어티, 예를 들면, 임의로 치환된 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 아다만틸, 2-메틸-2-아다만틸, 노르보르닐, 노르닐, 이소보르닐, 트리사이클로데카닐, 디사이클로펜테닐, 노르보난에폭시, 멘틸, 이소멘틸, 네오멘틸, 및 테트라사이클로도데카닐을 포함한다. 이 중에서, 임의로 치환된 사이클로헥실, 아다만틸 및 노르보르닐 그룹이 바람직하다.

[0024] 고리형 지방족 모이어티를 함유하는 제2 블록을 형성시키는데 사용하기에 적합한 모노머는 예를 들면, 하기 것들을 포함한다:

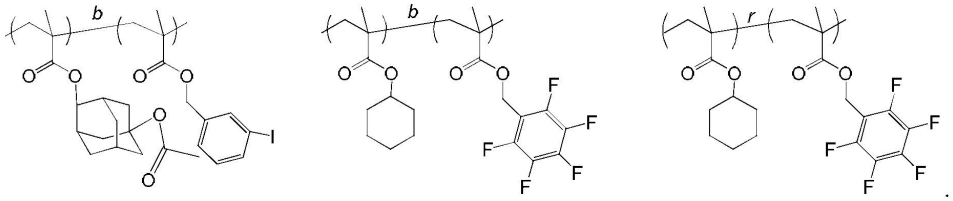


[0025]

[0026] 블록 코폴리머에 적합한 제2 블록은 예를 들면, 상기 모노머들에 대한 호모폴리머를 포함한다. 상기 모노머로부터 형성된 하나 이상의 단위체를 포함하는 랜덤 및 블록 코폴리머, 예를 들면, 하기 것들로부터 선택된 코폴리머가 또한 적합하다:



[0027]

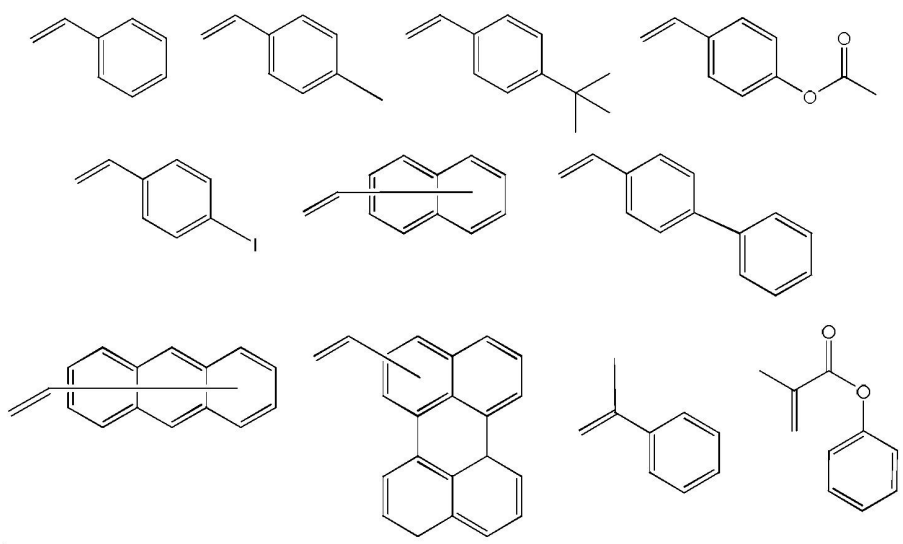


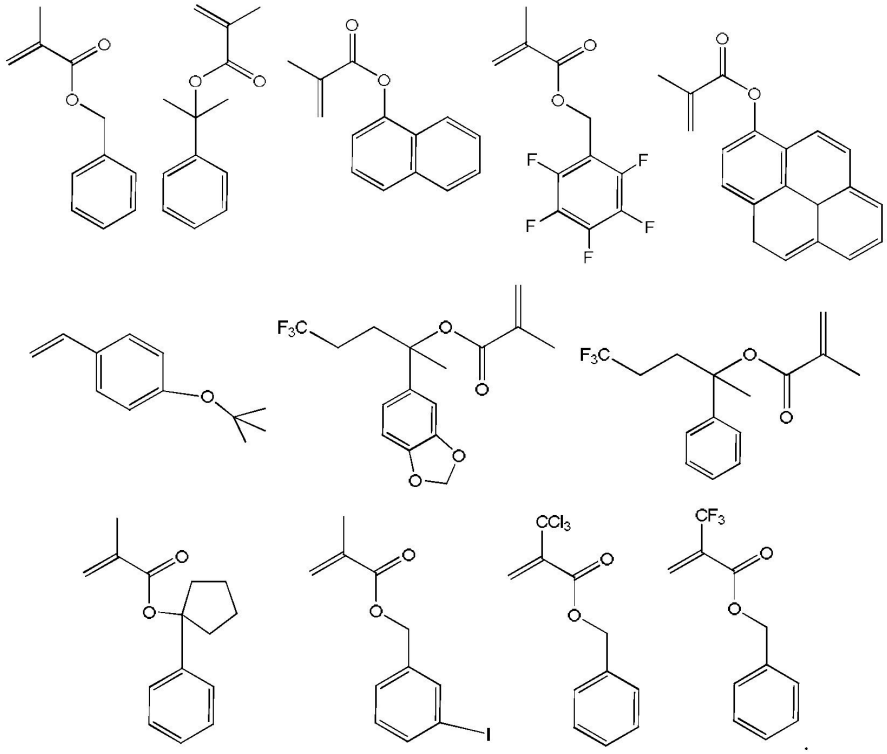
[0028]

[0029] 하나 이상의 부가 블록이 임의로 블록 코폴리머 중에 포함될 수 있다. 상기 부가 블록은 상기 제1 및 제2 블록에 대해 설명된 유형의 하나 이상의 부가 블록을 포함할 수 있고/있거나, 다른 유형의 블록을 포함할 수 있다. 예를 들면, 블록 코폴리머의 특성, 예컨대 수축 (패턴 성장) 양, 에칭 내성, 용해도, T^g, 및 현상제 중에서의 분해 속도 중 하나 이상을 변경시키기 위해서 부가 블록이 사용될 수 있다. 부가 블록은 바람직하게는 에틸렌계 불포화 중합가능한 그룹, 예컨대 상기 제1 및 제2 블록에 대해 상술된 비닐 그룹을 갖는 모노머로부터 형성된다. 존재한다면, 부가 블록은 전형적으로 제2 블록에 결합된다.

[0030] 바람직한 측면에서, 방향족 모이어티를 함유하는 부가 블록이 블록 코폴리머 중에 포함될 수 있다. 예를 들면, 블록 코폴리머의 에칭 내성 및/또는 용해도 특성을 향상시키기 위해 방향족 모이어티를 포함시키는 것이 유익할 수 있다. 적합한 방향족 모이어티-함유 블록은 예를 들면, 임의로 하나 이상의 부가 모노머와의 에틸렌계 불포

화 이중 결합을 갖는 하기 모노머들 중 하나 이상으로부터 형성된 것들을 포함한다:

[0031] 

[0032] 

[0033] 적합한 블록 코폴리머를 선택함으로써, 레지스트 패턴 측벽 상에서 폴리머가 성장하는 양이 정확하게 조절될 수 있다. 이 두께는 예를 들면, 제1, 제2 및 임의적 부가 블록의 적합한 분자량을 선택함으로써 조절될 수 있는데, 이때 더 큰 분자량은 전형적으로 더 큰 두께를 초래하고 더 작은 분자량은 전형적으로 더 얇은 두께를 초래한다. 블록 코폴리머의 화학적 조성 또한 성장하는 양에 영향을 미칠 수 있다. 예를 들면, 더 긴 교란되지 않은 말단 거리(end-to-end distance) 또는 특성 비를 갖는 폴리머가 소정 분자량에 대한 더 큰 수축을 제공한다.

[0034] 블록 코폴리머는 조성물에 사용된 유기 용매, 및 헹구고 기판으로부터 과량의 폴리머 (즉, 레지스트 패턴에 부착되지 않은 폴리머)를 제거하는데 사용된 유기 용매 중에서 우수한 용해도를 지녀야 한다. 레지스트 처리 조성물 내 블록 코폴리머의 함량은 예를 들면, 레지스트 처리 조성물의 원하는 코팅 두께에 따를 것이다. 블록 코폴리머는 조성물의 총 고형물을 기준으로 전형적으로 80 내지 99 중량%, 더 전형적으로는 90 내지 99 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다. 폴리머의 중량 평균 분자량은 전형적으로 400,000 미만, 바람직하게는 5000 내지 200,000, 더 바람직하게는 1000 내지 125,000 g/mol이다.

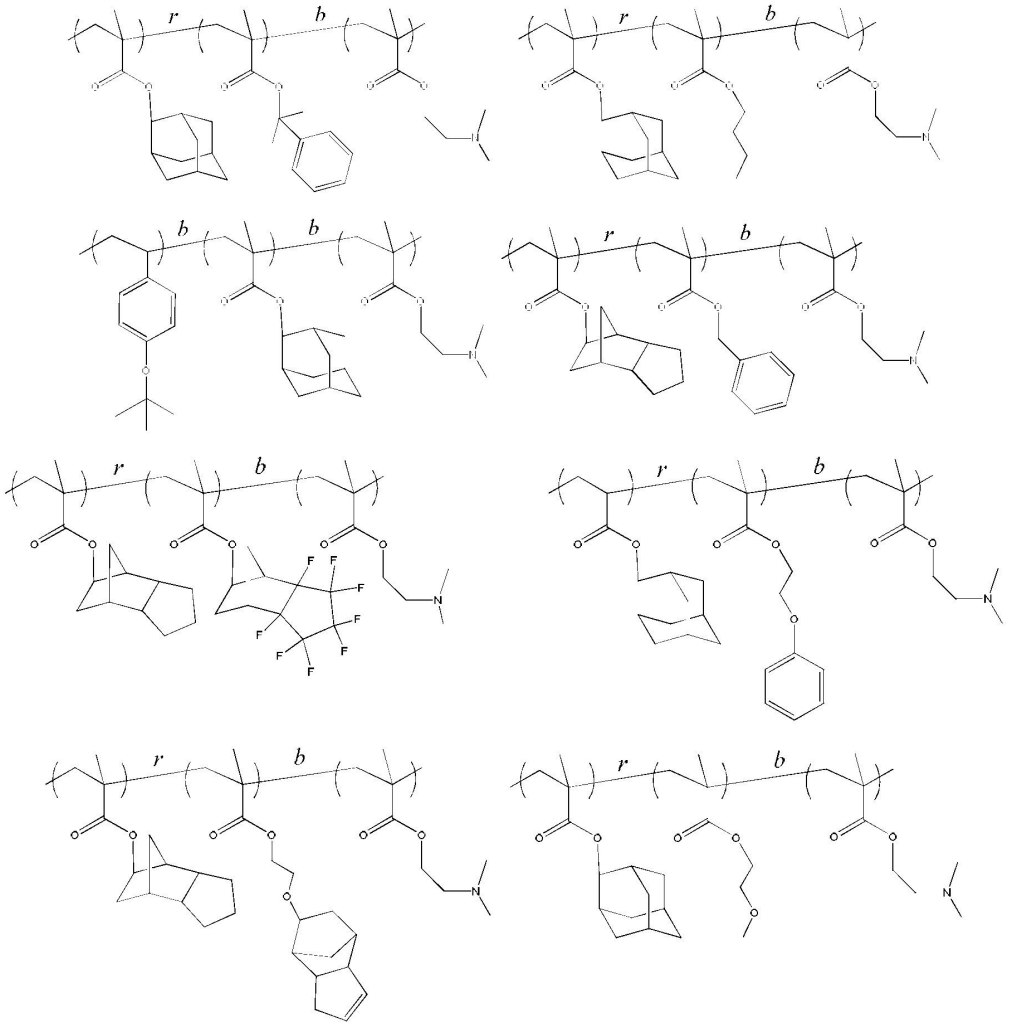
[0035] 폴리머는 바람직하게는 패턴 전사를 촉진시키기에 우수한 에칭 내성을 갖는다. 탄소 계열 폴리머에 대하여, "오

니시 파라미터(Ohnishi parameter)(J. Electrochem Soc, 143, 130 (1983), H. Gokan, S. Esho and Y. Ohnishi)"가 폴리머의 에칭 내성의 지표로서 일반적으로 사용될 수 있다. 오니시 파라미터는 폴리머의 탄소 밀도를 설명하기 위해 일반적으로 사용되며, 하기 방정식에 의해 구체적으로 결정된다:

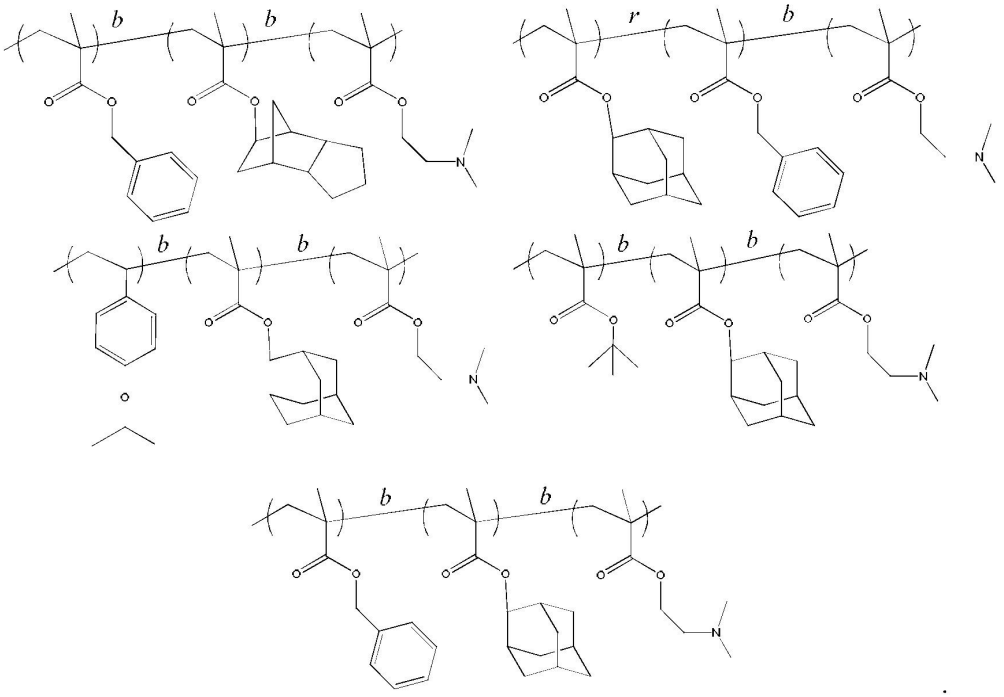
[0036] N/(NC - NO) = 오니시 파라미터

[0037] 상기 식에서, N은 탄소 원자, 수소 원자 및 산소 원자의 합한 총 수이며, NC는 탄소 원자의 수이고, NO는 산소 원자의 수이다. 단위체 용적 당 폴리머의 탄소 밀도가 증가 (즉, 오니시 파라미터가 감소)하면, 그 에칭 내성이 개선된다. 본 발명에 유용한 탄소 계열 폴리머에 대한 오니시 파라미터는 전형적으로 4.5 미만, 바람직하게는 4 미만, 및 더 바람직하게는 3.5 미만이다.

[0038] 본 발명의 조성물에 유용한 적합한 블록 코폴리머는, 예를 들면, 하기 것들을 포함한다:



[0039]



[0040]

[0041] 패턴 처리 조성물은 전형적으로 단일 블록 코폴리머를 포함하지만, 임의로 상기 하나 이상의 부가 블록 코폴리머 및/또는 다른 폴리머를 포함할 수 있다. 패턴 처리 조성물에 사용하기에 적합한 블록 코폴리머는 상업적으로 입수가능하고/하거나, 당업자에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 금속성 및/또는 비-금속성 불순물을 제거하기 위해, 패턴 처리 조성물의 다른 성분과 조합시키기 전에 블록 코폴리머에 정제를 수행할 수 있다. 정제는 예를 들면, 세척, 슬러리화, 원심분리, 여과, 증류, 경사분리, 증발 및 이온 교환 비드로의 처리 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0042] 패턴 처리 조성물은 단일 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 형태일 수 있는 유기 용매를 추가로 포함한다. 패턴 처리 조성물을 제형화하고 주조하기에 적합한 용매 물질은 조성물의 비-용매 성분에 대하여 탁월한 용해도 특성을 나타내지만, 기저 포토레지스트 패턴을 감지가능한 정도로 용해시키지는 않는다. 패턴 처리 조성물에 적합한 유기 용매는 예를 들면, 알킬 에스테르, 예컨대 n-부틸 아세테이트, n-부틸 프로피오네이트, n-펜틸 프로피오네이트, n-헥실 프로피오네이트 및 n-헵틸 프로피오네이트, 및 알킬 부티레이트, 예컨대 n-부틸 부티레이트, 이소부틸 부티레이트 및 이소부틸 이소부티레이트; 케톤, 예컨대 2-헵타논, 2,6-디메틸-4-헵타논 및 2,5-디메틸-4-헥사논; 지방족 탄화수소, 예컨대 n-헵탄, n-노난, n-옥탄, n-데칸, 2-메틸헵탄, 3-메틸헵탄, 3,3-디메틸헥산 및 2,3,4-트리메틸펜탄, 및 플루오르화 지방족 탄화수소, 예컨대 퍼플루오로헵탄; 및 알코올, 예컨대 선형, 분지형 또는 고리형 C_4-C_9 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 C_5-C_9 플루오르화 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 이러한 용매 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 포함한다. 이러한 유기 용매 중에서, 알킬 프로피오네이트, 알킬 부티레이트 및 케톤, 바람직하게는 분지형 케톤이 바람직하며, 더 바람직하게는 C_8-C_9 알킬 프로피오네이트, C_8-C_9 알킬 프로피오네이트, C_8-C_9 케톤, 및 이러한 용매 중 하나 이상을 함유하는 혼합물이다. 적합한 혼합된 용매는 예를 들면, 알킬 케톤과 알킬 프로피오네이트, 예컨대 알킬 케톤과 상기 알킬 프로피오네이트의 혼합물을 포함한다. 조성물의 용매 성분은 전체 조성물을 기준으로 전형적으로 90 내지 99 중량%의 양으로 존재한다.

[0043] 패턴 처리 조성물은 하나 이상의 임의적 부가제, 예를 들면, 계면활성제 및 산화방지제를 포함할 수 있다. 사용되는 경우 그와 같은 임의적 부가제는 각각 전형적으로 적은 양, 예컨대 조성물의 총 고형물을 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 조성물 중에 존재한다.

[0044] 전형적인 계면활성제는 양쪽성 특성을 나타내는 것들을 포함하는데, 상기 "양쪽성"은 상기 계면활성제가 동시에

친수성 및 소수성 둘 모두일 수 있음을 의미한다. 양쪽성 계면활성제는 물에 대한 강력한 친화성을 갖는 친수성 헤드 그룹 또는 그룹들, 및 친유기성이며 물을 반발시키는 긴 소수성 테일을 갖는다. 적합한 계면활성제는 이온성 (즉, 음이온성, 양이온성) 또는 비이온성일 수 있다. 계면활성제의 추가 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 (미국 미시간 미드랜드에 소재한 더 다우 케미컬 컴퍼니(The Dow Chemical Company) 제품)을 포함한다. 더욱 추가의 계면활성제 예는 알코올 (1차 및 2차) 에톡실레이트, 아민 에톡실레이트, 글루코사이드, 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 개시된 다른 계면활성제를 포함한다. 아세틸렌계 디올 유도체인 비이온성 계면활성제가 또한 적합할 수 있다. 그와 같은 계면활성제는 펜실베니아 알렌타운에 소재한 에어 프로덕츠 앤드 케미컬스, 인크.(Air Products and Chemicals, Inc.)로부터 상업적으로 입수가능하며, 상품명 SURFYNOL 및 DYNOL로 판매되고 있다. 부가적인 적합한 계면활성제는 다른 폴리머성 화합물, 예컨대 삼블록 EO-PO-EO 코폴리머 PLURONIC 25R2, L121, L123, L31, L81, L101 및 P123 (바스프, 인크.(BASF, Inc.) 제품)을 포함한다.

[0045] 패턴 처리 조성물 내 유기물의 산화를 방지하고 최소화하기 위해서 산화방지제가 부가될 수 있다. 적합한 산화방지제는 예를 들면, 페놀-계열 산화방지제, 유기 산 유도체로 구성된 산화방지제, 황-함유 산화방지제, 인-계열 산화방지제, 아민-계열 산화방지제, 아민-알데하이드 축합물로 구성된 산화방지제, 및 아민-케톤 축합물로 구성된 산화방지제를 포함한다. 페놀-계열 산화방지제의 예는, 치환된 페놀, 예컨대 1-옥시-3-메틸-4-이소프로필벤젠, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 4-하이드록시메틸-2,6-디-tert-부틸페놀, 부틸·하이드록시아니솔, 2-(1-메틸사이클로헥실)-4,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 2-메틸-4,6-디노닐페놀, 2,6-디-tert-부틸-α-디메틸아미노-p-크레졸, 6-(4-하이드록시-3,5-디-tert-부틸·아닐리노)2,4-비스·옥틸-티오-1,3,5-트리아진, n-옥타데실-3-(4'-하이드록시-3',5'-디-tert-부틸·페닐)프로피오네이트, 옥틸화 페놀, 아르알킬-치환된 페놀, 알킬화 p-크레졸 및 장애(hindered) 페놀; 비스-, 트리스- 및 폴리-페놀, 예컨대 4,4'-디하이드록시·디페닐, 메틸렌·비스(디메틸-4,6-페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-메틸-6-사이클로헥실·페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 4,4′-메틸렌-비스-(2,6-디-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌-비스-(6-α-메틸-벤질-p-크레졸), 메틸렌-가교결합된 다가 알킬페놀, 4,4'-부틸리덴비스-(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 1,1-비스-(4-하이드록시페닐)-사이클로헥산, 2,2'-디하이드록시-3,3'-디-(α-메틸사이클로헥실)-5,5'-디메틸·디페닐메탄, 알킬화 비스페놀, 장애 비스페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 트리스-(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 및 테트라키스-[메틸렌-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄을 포함한다. 적합한 산화방지제는 상업적으로 입수가능하며, 예를 들면, 이르가녹스(Irganox)™ 산화방지제 (시바 스페셜티 케미컬스 코프.(Ciba Specialty Chemicals Corp.) 제품)이다.

[0046] 패턴 처리 조성물은 바람직하게는, 전형적으로 산 확산 레지스트 성장 공정에 사용된 것과 같은 가교결합제를 함유하지 않는다. 이러한 공정은 근접성 및 사이즈 바이어스를 갖는 것으로 공지되어 있는데, 여기서는 예를 들면, 잔여 포토레지스트 내 산의 농도 때문에 단리된 홀이 밀집된 홀보다 더 많이 수축한다. 가교결합제를 함유하지 않는 것에 추가하여, 패턴 처리 조성물은 바람직하게는 산, 산 발생제 화합물, 예를 들면, 열(thermal) 산 발생제 화합물 및 광산 발생제 화합물을 함유하지 않는데, 왜냐하면 그와 같은 화합물이 조성물의 고정 작용기를 갖는 레지스트의 산/알콜과 경쟁함으로써 조성물에 의해 성취가능한 트렌치/홀 수축의 양을 제한할 수 있기 때문이다.

[0047] 패턴 처리 조성물은 하기 공지된 절차에 따라서 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 조성물의 블록 코폴리머 및 다른 임의적 고체 성분을 용매 성분 중에 용해시켜서 제조될 수 있다. 상기 조성물의 원하는 총 고형물 함량은 인자, 예컨대 조성물 내 구체적인 폴리머(들) 및 원하는 최종 층 두께에 따를 것이다. 바람직하게는, 패턴 처리 조성물의 고형물 함량은 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 5 중량%이다.

[0048] ***포토레지스트 조성물***

[0049] 본 발명에 유용한 포토레지스트 조성물은 산-민감성인 매트릭스 수지를 포함하는 화학적 증폭 포토레지스트 조성물을 포함하는데, 이는 포토레지스트 조성물 층의 일부인 상기 수지 및 조성물 층이, 소프트 베이크(soft bake), 활성화되는 방사선으로의 노광 및 노광 후 베이크 후에 광산 발생제에 의해 발생된 산과의 반응의 결과

로, 유기 현상제 내 용해도에서의 변화를 겪음을 의미한다. 상기 용해도에서의 변화는, 매트릭스 폴리머 내 산-절단가능한 이탈 그룹, 예컨대 광산-불안정한 에스테르 또는 아세탈 그룹이 활성화되는 방사선으로의 노광 및 열 처리 시에 광산-촉진된 탈보호 반응을 겪어서 산 또는 알코올 그룹을 생성시키는 경우에 나타난다. 본 발명에 유용한 적합한 포토레지스트 조성물은 상업적으로 입수가능하다.

[0050] 특정의 200 nm 이하 파장, 예컨대 193 nm에서 이미지형성시키기 위해서, 매트릭스 폴리머는 방사선을 많이 흡수하는 페닐, 벤질 또는 다른 방향족 그룹을 전형적으로 실질적으로 (예를 들면, 15 몰% 미만) 또는 완전히 함유하지 않는다. 바람직한 산 불안정한 그룹은 예를 들면, 매트릭스 폴리머의 에스테르의 카복실 산소에 공유 결합된 3차 비-고리형 알킬 탄소 (예를 들면, t-부틸) 또는 3차 지환식 탄소 (예를 들면, 메틸아다만틸)를 함유하는 아세탈 그룹 또는 에스테르 그룹을 포함한다. 적합한 매트릭스 폴리머는 바람직하게는 산-불안정한 (알킬)아크릴레이트 단위체, 예컨대 t-부틸 아크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 메틸아다만틸 아크릴레이트, 메틸 아다만틸 메타크릴레이트, 에틸펜칠 아크릴레이트, 에틸펜칠 메타크릴레이트 등을 포함하는 (알킬)아크릴레이트 단위체, 및 다른 비-고리형 알킬 및 지환식 (알킬)아크릴레이트를 함유하는 폴리머를 추가로 포함한다. 다른 적합한 매트릭스 폴리머는 예를 들면, 비-방향족 고리형 올레핀 (내향고리형(endocyclic) 이중 결합), 예컨대 임의로 치환된 노르보르넨의 중합된 단위체를 함유하는 것들을 포함한다. 상기 매트릭스 폴리머의 둘 이상의 배합물이 포토레지스트 조성물에 적합하게 사용될 수 있다.

[0051] 포토레지스트 조성물에 사용하기에 적합한 매트릭스 폴리머는 상업적으로 입수가능하며, 당업자에 의해 용이하게 제조될 수 있다. 매트릭스 폴리머는, 레지스트의 노광된 코팅 층이 적합한 현상제 용액 중에서 현상가능하기에 충분한 양으로 레지스트 조성물 중에 존재한다. 전형적으로, 매트릭스 폴리머는 레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 50 내지 95 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다. 매트릭스 폴리머의 중량 평균 분자량 M_w은 전형적으로 100,000 미만, 예를 들면, 5000 내지 100,000, 더 전형적으로 5000 내지 15,000이다.

[0052] 포토레지스트 조성물은 활성화되는 방사선에 노광 시 조성물의 코팅 층 중에서 잠상을 형성시키기에 충분한 양으로 사용된 광산 발생제 (PAG)를 추가로 포함한다. 예를 들면, 광산 발생제는 적합하게는 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 약 1 내지 20 중량%의 양으로 존재할 것이다. 전형적으로, 더 적은 양의 PAG가 비-화학적 증폭된 물질과 비교하여 화학적 증폭된 레지스트에 적합할 것이다.

[0053] 적합한 PAG가 화학적 증폭된 포토레지스트 기술에 알려져 있는데, 예를 들면 하기 것들을 포함한다: 오늄 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; 설폰산 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; 글리옥심 유도체, 예를 들면, 비스-O-(p-톨루엔설포닐)-α-디메틸글리옥심, 및 비스-O-(n-부탄설포닐)-α-디메틸글리옥심; N-하이드록시이마이드 화합물의 설폰산 에스테르 유도체, 예를 들면, N-하이드록시석신이마이드 메탄설폰산 에스테르, N-하이드록시석신이마이드 트리플루오로메탄설폰산 에스테르; 및 할로겐-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-트리아진을 포함한다. 그와 같은 PAG 중 하나 이상이 사용될 수 있다.

[0054] 포토레지스트 조성물에 적합한 용매는 예를 들면 하기 것들을 포함한다: 글리콜 에테르, 예컨대 2-메톡시에틸 에테르 (디글리메), 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 및 크실렌; 및 케톤, 예컨대 아세톤, 메틸에틸 케톤, 사이클로헥사논 및 2-헵타논. 용매 배합물, 예컨대 상기 용매 중 2, 3개 이상의 배합물이 또한 적합하다. 용매는 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 전형적으로 90 내지 99 중량%, 더 전형적으로 95 내지 98 중량%의 양으로 조성물 중에 존재한다.

[0055] 포토레지스트 조성물은 다른 임의적 물질을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 조성물은 화학선 및 콘트라스트 염료, 줄무늬 방지제(anti-striation agent), 가소제, 속도 향상제, 감광제 등 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 그와 같은 임의적 부가제는 사용되는 경우에 전형적으로 최소량, 예컨대 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 조성물 중에 존재한다.

[0056] 레지스트 조성물의 바람직한 임의적 부가제는 부가된 염기이다. 적합한 염기는, 예를 들면 하기 것들을 포함한다: 선형 및 고리형 아마이드 및 그 유도체, 예컨대 N,N-비스(2-하이드록시에틸)피발아마이드, N,N-디에틸아세트아마이드, 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; 고리형 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. 부가된 염기는 전형적으로 비교적 적은 양, 예를 들면, 포토레지스트 조성물의 총 고형물을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%로 사용된다.

[0057] 포토레지스트는 공지된 절차에 따라서 제조될 수 있다. 예를 들면, 레지스트는, 포토레지스트의 성분을 적합한 용매, 예를 들면, 글리콜 에테르, 예컨대 2-메톡시에틸 에테르 (디글리메), 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르; 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트; 락테이트, 예컨대 에틸 락테이트 또는 메틸 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 크실렌; 또는 케톤, 예컨대 메틸에틸 케톤, 사이클로헥사논 및 2-헵타논 중 하나 이상에 용해시킴으로써 코팅 조성물로서 제조될 수 있다. 포토레지스트의 원하는 총 고형물 함량은 인자, 예컨대 조성물 중 구체적인 폴리머, 최종 층 두께 및 노광 파장에 따를 것이다. 전형적으로 포토레지스트의 고형물 함량은 포토레지스트 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%, 더 전형적으로 2 내지 5 중량%로 가변된다.

[0058] 적합한 포토레지스트가 당해 기술에 공지되어 있는데, 예를 들면, US 특허 공개 US20130115559A1, US20110294069A1, US20120064456A1, US20120288794A1, US20120171617A1, US20120219902A1 및 US7998655B2에 기재된 포토레지스트를 포함한다.

[0059] ***패턴 처리 방법***

[0060] 본 발명에 따른 방법을, 네거티브 톤 현상에 의해 포토리소그래피 패턴을 형성시키기 위한 예시적인 공정 흐름을 설명하는 도 1a 내지 1f를 참고로 지금부터 설명할 것이다.

[0061] 도 1a는 다양한 층 및 특징을 포함할 수 있는 기판 (100)의 단면을 도시한다. 상기 기판은 반도체, 예컨대 실리콘 또는 반도체 화합물 (예를 들면, III-V 또는 II-VI), 유리, 석영, 세라믹, 구리 등과 같은 물질로 되어 있을 수 있다. 전형적으로, 기판은 반도체 웨이퍼, 예컨대 단결정 실리콘 또는 반도체 화합물 웨이퍼이고, 하나 이상의 층, 및 그 표면 상에 형성된 패턴화된 특징을 지닐 수 있다. 패턴화할 하나 이상의 층 (102)이 기판 (100) 위에 제공될 수 있다. 임의로, 기저 베이스 기판 물질 자체는, 예를 들면 이 기판 물질 중에 트렌치를 형성시켜야 하는 경우에 패턴화될 수 있다. 베이스 기판 물질 자체를 패턴화시키는 경우에, 패턴은 기판 층 내에서 형성되어야 하는 것으로 고려되어야 한다.

[0062] 상기 층은 예를 들면, 하나 이상의 전도성 층, 예컨대 알루미늄, 구리, 몰리브덴, 탄탈럼, 티타늄, 텅스텐, 합금, 그와 같은 금속의 질화물 또는 규화물, 도핑된 무정형 실리콘 또는 도핑된 다결정실리콘(polysilicon)의 층, 하나 이상의 유전 층, 예컨대 산화실리콘, 질화실리콘, 옥시질화실리콘 또는 산화금속의 층, 반도체 층, 예컨대 단결정 실리콘, 및 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 에칭시킬 층은 다양한 기술, 예를 들면, 화학적 기상 증착 (CVD), 예컨대 플라즈마(plasma-enhanced) CVD, 저압 CVD 또는 에피텍셜 성장, 물리적 기상 증착 (PVD), 예컨대 스퍼터링 또는 증발, 또는 전기도금에 의해서 형성될 수 있다. 에칭시킬 하나 이상의 층 (102)의 구체적인 두께는 형성되는 물질 및 구체적인 장치에 따라서 가변될 것이다.

[0063] 에칭시킬 구체적인 층, 필름 두께, 및 사용할 포토리소그래피 물질 및 공정에 따라서, 하드 마스크 층, 및/또는 그 위에 포토레지스트 층 (104)이 코팅되는 하부 반사방지 코팅 (BARC)을 층 (102) 위에 배치하는 것이 필요할 수 있다. 예를 들면, 매우 얇은 레지스트 층을 갖는 하드 마스크 층의 사용이 필요할 수 있는데, 여기서 에칭시킬 층은 현격한 에칭 깊이를 필요로 하고/하거나, 특수한 에칭제는 좋지 않은 레지스트 선택성을 갖는다. 하드 마스크 층이 사용되는 경우에, 형성시킬 레지스트 패턴을 하드 마스크 층으로 전사시킬 수 있는데, 상기 하드 마스크 층은 차례로 기저 층 (102)을 에칭시키기 위한 마스크로 사용될 수 있다. 적합한 하드 마스크 물질 및 형성 방법이 당해 기술에 공지되어 있다. 전형적인 물질은 예를 들면, 텅스텐, 티타늄, 질화티타늄, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화알루미늄, 옥시질화알루미늄, 산화하프늄, 무정형 탄소, 옥시질화실리콘, 및 질화실리콘을 포함한다. 하드 마스크 층은 단일 층 또는 복수 층의 상이한 물질을 포함할 수 있다. 하드 마스크

층은 예를 들면, 화학적 또는 물리적 기상 증착 기술에 의해 형성될 수 있다.

[0064] 그렇지 않으면 기판 및/또는 기저 층이, 형성된 패턴의 품질이 불리하게 영향받도록 포토레지스트 노광 동안 상당량의 입사 방사선을 반사시킬 경우에, 하부 반사방지 코팅이 바람직할 수 있다. 그와 같은 코팅은 초점 깊이, 노광 범위, 선폭 불균일성 및 CD 조절을 개선시킬 수 있다. 반사방지 코팅은, 레지스트가 심(deep) 자외선 광(300 nm 이하), 예를 들면, KrF 엑시머 레이저 광 (248 nm) 또는 ArF 엑시머 레이저 광 (193 nm)에 노광되는 경우에 전형적으로 사용된다. 상기 반사방지 코팅은 단일 층 또는 복수 개의 상이한 층을 포함할 수 있다. 적합한 반사방지 물질 및 형성 방법이 당해 기술에 공지되어 있다. 반사방지 물질은 상업적으로 입수가능한데, 예를 들면, 다우 일렉트로닉 머티리얼즈 (Dow Electronic Materials (미국 메사추세츠 말보로우 소재)에 의해 상표명 AR™로 판매된 것들, 예컨대 AR™40A 및 AR™124 반사방지 물질이 있다.

[0065] 본원에 기재된 것과 같은 조성물로부터 형성된 포토레지스트 층 (104)이 반사방지 층 (존재하는 경우에) 위의 기판 상에 배치된다. 포토레지스트 조성물은 스핀-코팅, 딥핑, 롤러-코팅 또는 다른 통상적인 코팅 기술에 의해서 기판에 도포될 수 있다. 이 중에서, 스핀-코팅이 대표적이다. 스핀-코팅에 대하여, 코팅 용액의 고형물 함량은 사용된 구체적인 코팅 장비, 용액 점도, 코팅 도구 속도, 및 스핀에 허용된 시간의 양을 기초로 원하는 필름 두께를 제공하도록 조정될 수 있다. 포토레지스트 층 (104)에 대한 전형적인 두께는 약 500 내지 3000Å이다.

[0066] 다음으로, 포토레지스트 층 내 용매 함량을 최소화시키도록 이 층을 소프트 베이크시켜서, 비점착성 코팅을 형성시키고 상기 층의 기판으로의 결합을 개선시킬 수 있다. 상기 소프트 베이크는 핫플레이트 상에서 또는 오븐 중에서 수행될 수 있으며, 핫플레이트가 대표적이다. 소프트 베이크 온도 및 시간은 예를 들면, 구체적인 포토레지스트 물질 및 두께에 따를 것이다. 전형적인 소프트 베이크는 약 90 내지 150℃의 온도, 및 약 30 내지 90초의 시간에서 수행된다.

[0067] 다음으로, 포토레지스트 층 (104)을 패턴화된 포토마스크 (106)를 통하여 활성화되는 방사선에 노광시켜서 노광 영역과 비노광 영역 사이에서 용해도 차를 생성시킨다. 본원에서 포토레지스트 조성물을 이 조성물에 대하여 활성화되는 방사선으로 노광시키는 것에 대한 기준은, 상기 방사선이 포토레지스트 조성물 중에서 잠상을 형성시킬 수 있음을 나타낸다. 포토마스크는, 차후 현상 단계에서 각각 잔류하고 제거되는 레지스트 층의 영역에 상응하는 광학적 투명 및 광학적 불투명 영역을 갖는다. 노광 파장은 전형적으로 400 nm 이하, 300 nm 이하 또는 200 nm 이하이고, 248 nm, 193 nm 및 EUV 파장 (예를 들면, 13.5 nm)이 대표적이다. 상기 방법은 액침 또는 건식 (비-액침) 리소그래피 기술에 사용된다. 노광 에너지는 노광 도구 및 포토레지스트 조성물의 성분에 따라 전형적으로 약 10 내지 80 mJ/cm^2이다.

[0068] 포토레지스트 층 (104)을 노광시킨 후에, 노광 후 베이크 (PEB)가 수행된다. 산 발생제에 의해 발생된 산은 산 절단가능한 이탈 그룹을 절단시켜서 산 그룹, 전형적으로 카복실산 그룹, 및/또는 알코올 그룹을 형성시킨다. PEB는 예를 들면, 핫플레이트 상에서 또는 오븐 중에서 수행될 수 있다. PEB에 대한 조건은 예를 들면, 구체적인 포토레지스트 조성물 및 층 두께에 따를 것이다. PEB는 전형적으로 약 80 내지 150℃의 온도, 및 약 30 내지 90초의 시간에서 수행된다.

[0069] 다음으로, 노광된 포토레지스트 층은, 비노광된 영역이 제거되고 도 1b에 도시된 네거티브 레지스트 패턴 (104')을 형성하는 노광된 영역을 남기도록 현상된다. 레지스트 패턴 (104')은 카복실산 그룹 및/또는 알코올 그룹을 포함한다. 네거티브 톤 현상제는 유기 용매 현상제, 예를 들면, 케톤, 에스테르, 에테르, 탄화수소, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 용매이다. 적합한 케톤 용매는 예를 들면, 아세톤, 2-헥사논, 5-메틸-2-헥사논, 2-헵타논, 4-헵타논, 1-옥타논, 2-옥타논, 1-노나논, 2-노나논, 디이소부틸 케톤, 사이클로헥사논, 메틸사이클로헥사논, 페닐아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 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 글리콜 에테르 용매, 예를 들면, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 및 메톡시메틸 부탄올을 포함한다. 적합한 아마이드 용매는 예를 들면, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아마이드 및 N,N-디메틸포름아마이드를포함한다. 적합한 탄화수소 용매는 예를 들면, 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔, 아니솔 및 크실렌을 포함한다. 또한, 이러한 용매의 혼

합물, 또는 상기한 것들 이외의 용매와 혼합되거나 물과 혼합된 열거된 용매 중 하나 이상이 사용될 수 있다. 다른 적합한 용매는 포토레지스트 조성물에 사용된 것들을 포함한다. 현상제는 바람직하게는 2-헵타논 또는 부틸 아세테이트, 예컨대 n-부틸 아세테이트이다.

[0070] 유기 용매(들)는, 현상제의 총 중량을 기준으로 전형적으로 90 중량% 내지 100 중량%, 더 전형적으로 95 중량% 초과, 98 중량% 초과, 99 중량% 초과 또는 100 중량%의 합산된 양으로 현상제 중에 존재한다.

[0071] 현상제 물질은 임의적 부가제, 예를 들면, 포토레지스트에 대해 상술된 것과 같은 계면활성제를 포함할 수 있다. 그와 같은 임의적 부가제는 전형적으로 적은 농도로, 예를 들면, 현상제의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 5 중량%의 양으로 존재할 것이다.

[0072] 현상제는 공지된 기술에 의해, 예를 들면, 스핀-코팅 또는 퍼들 코팅에 의해서 기판에 도포될 수 있다. 현상 시간은 포토레지스트의 비노광 영역을 제거하기에 효과적인 시간 동안이며, 5 내지 30초의 시간이 대표적이다. 현상은 전형적으로 실온에서 수행된다.

[0073] 현상 후에, 레지스트 패턴 (104')을 임의로 하드베이크(hardbake) 공정에서 열 처리하여 레지스트 패턴으로부터 용매를 추가로 제거할 수 있다. 상기 임의적인 하드베이크는 전형적으로 핫플레이트 또는 오븐을 사용하여 수행되며, 전형적으로 약 90℃ 또는 그보다 높은, 예를 들면, 약 100 내지 150℃의 온도 및 약 30 내지 120초의 시간에서 수행된다.

[0074] 도 1c를 참고하여, 본원에 기재된 패턴 처리 조성물을 레지스트 패턴 (104') 위에 코팅시켜서 패턴 처리 조성물 층 (112)을 형성시킨다. 구체적인 공정에 따라서, 구체적인 응용예에 따라 레지스트 패턴을 완전히 커버하도록 또는 레지스트 패턴 상부 표면이 커버되지 않도록 레지스트 패턴 두께 미만 또는 그와 같은 높이로 패턴 처리 조성물을 도포할 수 있다.

[0075] 다음으로 패턴 처리 조성물 층 (112)을 전형적으로 소프트 베이크시켜서 조성물로부터 용매를 제거하고 폴리머를 확산시켜서, 포토레지스트 패턴의 탈보호된 산 및/또는 알코올 그룹과 폴리머의 고정 부분 사이에서의 결합을 유도한다. 패턴 처리 조성물에 대한 전형적인 소프트 베이크는 약 90 내지 150℃의 온도 및 약 30 내지 120초의 시간에서 수행된다.

[0076] 다음으로 레지스트 패턴에 결합되지 않은 폴리머를 포함하는 잔류 패턴 처리 조성물을 헹궈서 기판으로부터 제거하고, 도 1d에 도시된 대로 레지스트 패턴에 결합된 폴리머 층 (112')을 남긴다. 잔류 패턴 처리 조성물을 제거함으로써, 레지스트 패턴 측벽의 유효 두께가 증가되어, 인접한 라인 사이에서, 또는 트렌치 또는 홀 패턴 내 간격이 감소된다. 적합한 헹굼 용액은, 폴리머가 가용되는 유기 용매 현상제를 포함한다. 적합한 물질은 예를 들면, NTD 현상제에 대하여 본원에 기재된 그러한 현상제를 포함한다. 이 중에서, n-부틸 아세테이트 및 2-헵타논이 대표적이다. 생성되는 이미지는 전형적으로, 포토레지스트 층의 현상 후 레지스트 패턴의 이미지와 비교하여 개선된 (즉, 감소된) 표면 조도를 갖는다.

[0077] 임의로, 헹굼 후 베이크가 블록 코폴리머의 T_g를 초과하는 온도에서 수행될 수 있다. 이 베이크는 예를 들면, 공기와 그 계면 면적을 최소화시키도록 폴리머의 열역학적 구동력으로 인한 개선된 패턴 조도 또는 원형성 (circularity) 형태의 유익한 결과를 제공할 수 있다.

[0078] 다음으로 하나 이상의 기저 층 (102)을, 블록 코폴리머 (112')가 결합된 레지스트 패턴 (104')을 에칭 마스크로 사용하여 선택적으로 에칭시켜서, 도 1e에 도시된 대로 기저 기판 (100)을 노광시킬 수 있다. 층 (102)을 에칭시키기에 적합한 에칭 기술 및 화학물질이 당해 기술에 공지되어 있는데, 건식 에칭 공정, 예컨대 반응성 이온 에칭이 대표적이다. 다음으로, 레지스트 패턴 (104') 및 결합된 블록 코폴리머 (112')를 공지된 기술, 예를 들면, 산소 플라즈마 애싱을 사용하여 기판으로부터 제거한다.

[0079] 하기 비제한적 실시예는 본 발명을 예시한다.

[0080] 실시예

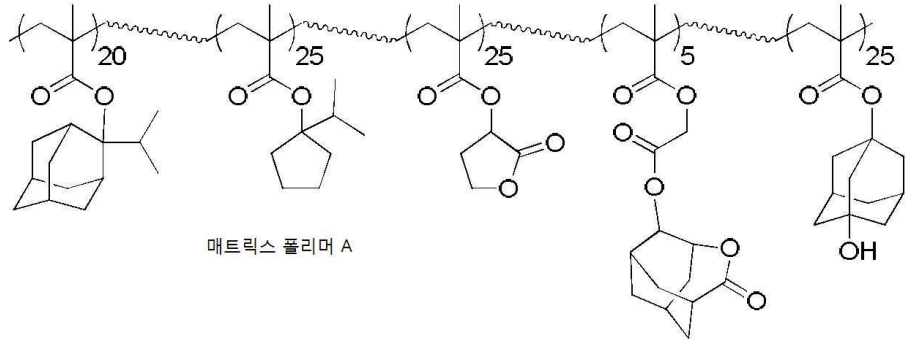
[0081] 비-질소-함유 블록 폴리머에 대한 수 및 중량 평균 분자량 M_n 및 M_w, 및 다분산도 (PDI) 값 (M_w/M_n)을, 굴절률 검출기가 구비된 워터스 얼라이언스(Waters alliance) 시스템 상에서 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정하였다. 샘플을 대략 1 mg/mL의 농도로 HPCL 등급의 THF에 용해시키고, 4개의 쇼덱스(Shodex) 칼럼 (KF805, KF804, KF803 및 KF802)을 통해 주입하였다. 1 mL/min의 유속 및 35℃의 온도를 유지하였다. 상기 컬럼을 좁은 분자량 PS 표준 (이지칼(EasiCal) PS-2, 폴리머 라보라토리즈, 인크.(Polymer Laboratories, Inc.) 제품)으로

보정하였다. 최종 블록 코폴리머 상의 질소-함유 블록에 대하여, 수 평균 분자량 M_n을 반응물 공급 충전량(reactant feed charge)을 기초로 계산하고, "M_n 목표치"로 기록하였다.

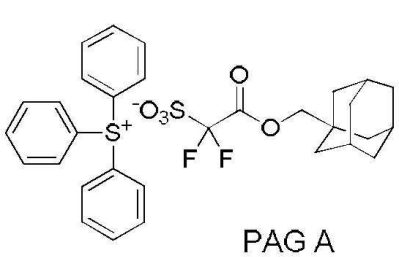
[0082] 250K 배율에서 히타치 S9380 SEM을 사용하여 상하(Top-down) 주사 전자 현미경사진을 입수하였다. 암레이(Amray) 1910 주사 전자 현미경을 사용하여 웨이퍼를 박편화한 후에, SEM 이미지 단면을 입수하였다. 임계 치수(CD) 및 피치를 SEM 이미지를 기초로 측정하였다.

[0083] *포토레지스트 조성물 A 제조*

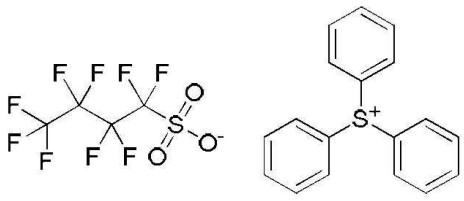
[0084] 282.0 g 매트릭스 폴리머 A를, 4049.3 g PGMEA, 3239.4 g 메틸-2-하이드록시이소부티레이트 및 809.9 g 감마-부티로락톤을 포함하는 용매에 용해시켰다. 이 혼합물에 13.903 g PAG A, 5.003 g PAG B, 13.247 g PAG C, 6.468 g 폴리머 부가제 A 및 2.781 g 도데실 디에틸아민을 부가하였다. 내용물을 혼합하고 0.2 μm 나일론 필터를 통해 여과하였다.



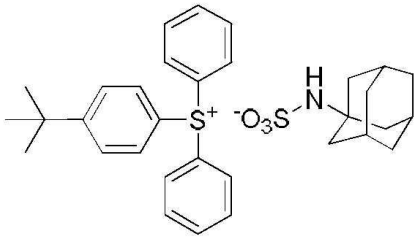
매트릭스 폴리머 A



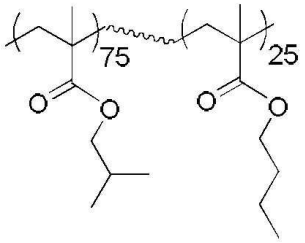
PAG A



PAG B



PAG C

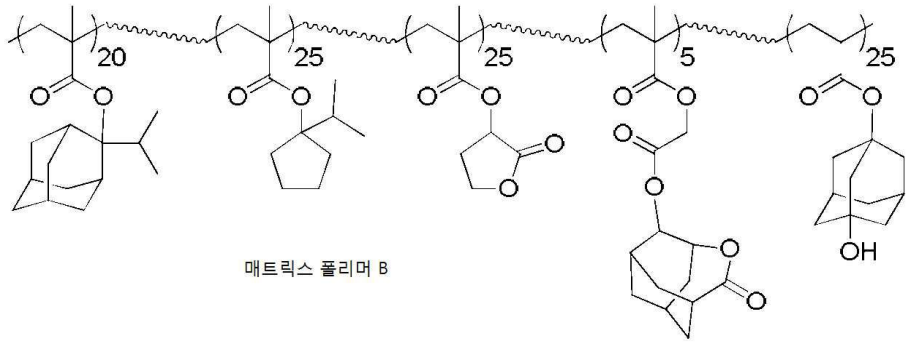


폴리머 첨가제 A

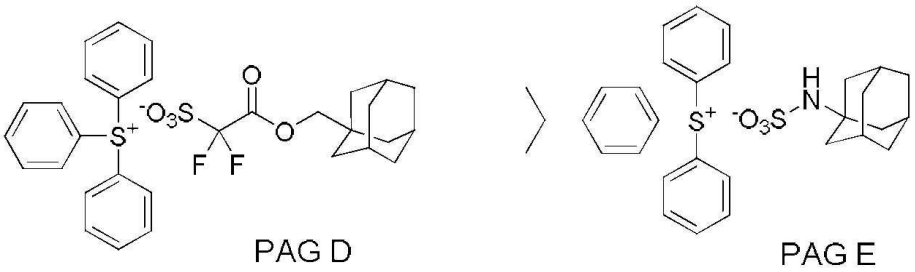
[0085]

[0086] *포토레지스트 조성물 B 제조*

[0087] 17.73 g 매트릭스 폴리머 B (PGMEA 중의 15 중량%), 16.312 g PAG D 용액 (메틸-2-하이드록시 이소부티레이트 중의 1 중량%), 3.463 g PAG E 용액 (PGMEA 중의 1 중량%), 6.986 g PAG C 용액 (메틸-2-하이드록시 이소부티레이트 중의 2 중량%), 4.185 g 트리옥틸아민 (PGMEA 중의 1 중량% 용액), 0.248 g 폴리머 부가제 A (PGMEA 중의 25 중량% 용액), 25.63 g PGMEA, 9.69 g 감마-부티로락톤 및 22.61 g 메틸-2-하이드록시이소부티레이트를 혼합하고, 0.2 μm 나일론 필터를 통해 여과하였다.



매트릭스 폴리머 B

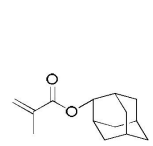


PAG D　　PAG E

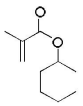
[0088]

[0089] *패턴 처리 조성물 제조*

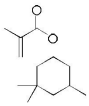
[0090] 하기와 같이 패턴 처리 조성물 폴리머 P-1 내지 P-27을 제조하는데 하기 모노머들을 사용하였다.



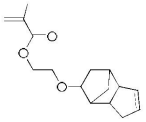
M1



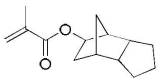
M2



M3

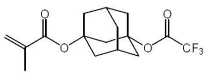


M4

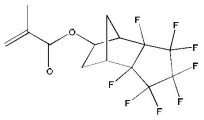


M5

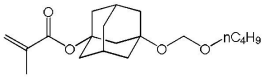
M6



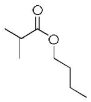
M7



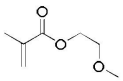
M8



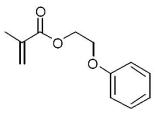
M9



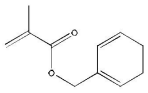
M10



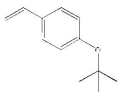
M11



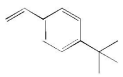
M12



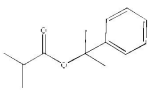
M13



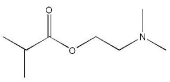
M14



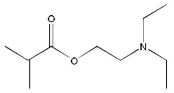
M15



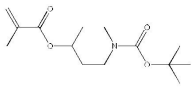
M16



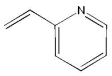
M17



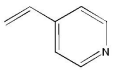
M18



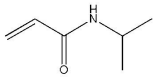
M19



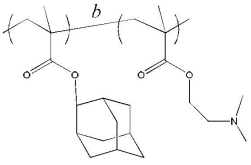
M20



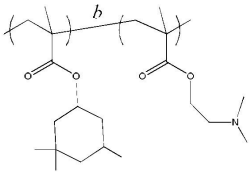
M21



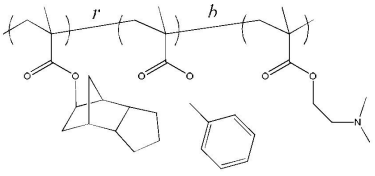
M22



(P-1)

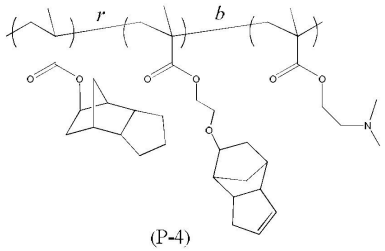


(P-2)

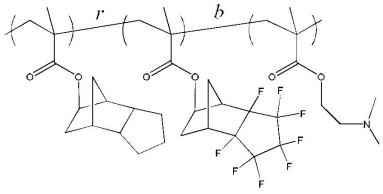


(P-3)

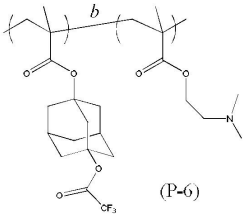
[0091]



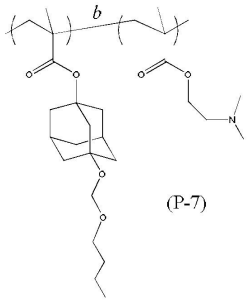
(P-4)



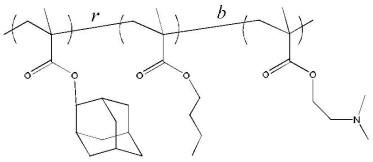
(P-5)



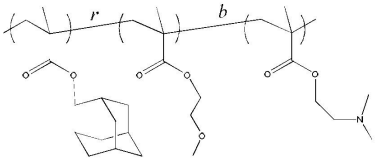
(P-6)



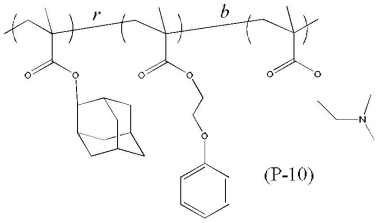
(P-7)



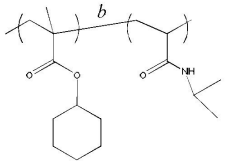
(P-8)



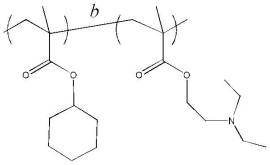
(P-9)



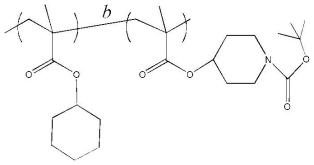
(P-10)



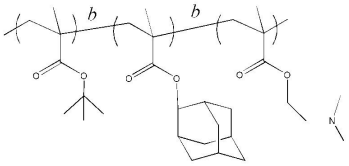
(P-11)



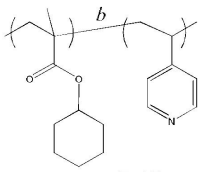
(P-12)



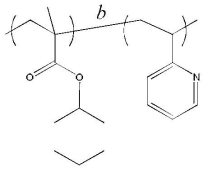
(P-13)



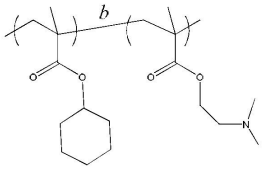
(P-14)



(P-15)

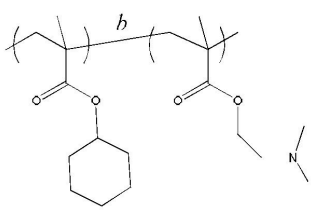


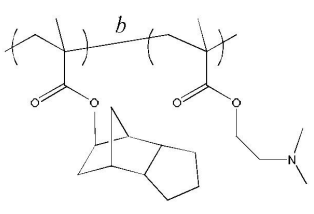
(P-16)

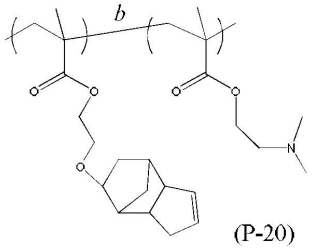


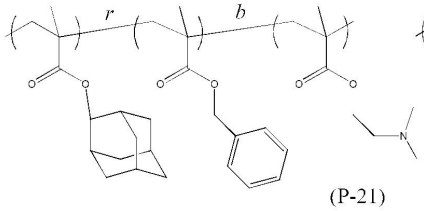
(P-17)

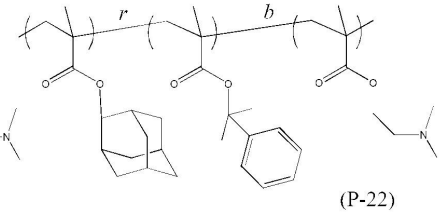
[0092]

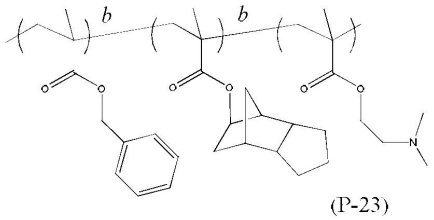

(P-18)

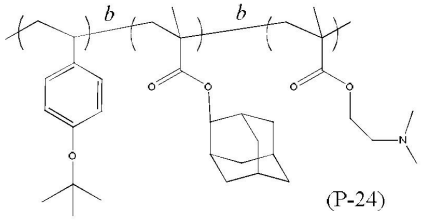

(P-19)

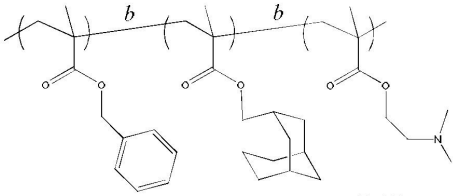

(P-20)

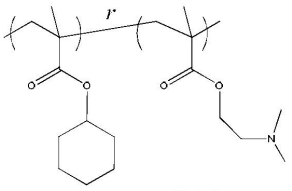

(P-21)

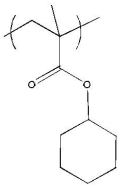

(P-22)


(P-23)


(P-24)


(P-25)


(P-26)


(P-27)

[0093]

[0094] *반응물 폴리머 합성*

[0095] 실시예 1:

[0096] 0.025 g 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (DMAMP), 20.0 g M1 (아다만틸 메타크릴레이트), 0.195 g 2-시아노프로판-2-일 벤조디티오에이트 (CPBD), 23 mL 디옥산 및 자기 교반 막대를 200 mL 공기 비함유 플라스크 내로 넣었다. 상기 혼합물을 액체 질소를 사용하여 3회 동결-펌프-해동시킨 다음, 플라스크를 16시간 동안 70℃의 히트 블록(heat block)에 위치시켰다. 반응 후에, 플라스크를 냉각시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 500 mL 메탄올 내로 침전시켰다. 침전물을 수집하고 재침전시켰다. 폴리머를 수집하고 밤새 50℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성된 폴리머 PP-1 [폴리(아다만틸 메타크릴레이트)]는 15k (kg/mol)의 M_n 및 1.25의 PDI를 지녔다.

[0097] 실시예 2-12:

[0098] 폴리머 PP-2 내지 PP-12을 폴리머 PP-1에 대해 상술된 것과 유사한 절차를 사용하여 합성하였고, 물질 및 양은 하기 표 1에 기재되어 있다. 2개의 모노머가 사용될 경우, "모노머 A" 및 "모노머 B"를 동시에 반응기에 공급하였다.

표 1

실시예	폴리머	Mn	PDI	CPBD	DMAMP	용매	모노머 A	모노머 B
1	PP-1	15k	1.25	0.195g	0.025g	디옥산 (23mL)	M1 (20g)	
2	PP-2	42k	1.22	0.078g	0.013g	PGMEA (23mL)	M3 (20g)	
3	PP-3	36k	1.15	0.114g	0.019g	PGMEA (32mL)	M5 (10g)	M13 (15g)
4	PP-4	67k	1.33	0.097g	0.016g	PGMEA (23mL)	M4 (6.4g)	M5 (15g)
5	PP-5	35k	1.24	0.068g	0.012g	PGMEA (13mL)	M5 (10g)	M8 (2.5g)
6	PP-6	14k	1.23	0.027g	0.005g	PGMEA (4mL)	M7 (5g)	
7	PP-7	27k	1.34	0.027g	0.005g	PGMEA (4mL)	M9 (5g)	
8	PP-8	15.6k	1.23	0.74	0.023	PGMEA (17.4mL)	M1 (5g)	M10 (9.7g)
9	PP-9	15.6k	1.22	0.067	0.019	PGMEA (22.7mL)	M1 (10g)	M11 (3.5g)
10	PP-10	18k	1.23	0.81g	0.023g	PGMEA (18.5mL)	M1 (10g)	M12 (6.25g)
11	PP-11	30k	1.16	0.204g	0.026g	PGMEA (44mL)	M2 (30g)	
12	PP-12	43k	1.27	0.227g	0.038g	PGMEA (74mL)	M2 (50g)	

[0099]

[0100] CPBD = 2-시아노프로판-2-일 벤조디티오에이트; DMAMP = 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트).

[0101] *블록 코폴리머 합성*

[0102] 실시예 13:

[0103] 8.0 g 폴리머 PP-1, 3.2 g 모노머 M17 [2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트], 0.011g 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (DMAMP), 10.18 mL 디옥산 및 자기 교반 막대를 200 mL 공기 비함유 플라스크 내로 넣었다. 상기 혼합물을 액체 질소를 사용하여 3회 동결-펌프-해동시켰다. 그 후, 반응기를 격막으로 밀봉시키고, 16시간 동안 70℃의 히트 블록에 위치시켰다. 반응 후에, 플라스크를 냉각시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 500 mL 메탄올 내로 침전시켰다. 침전물을 수집하고 재침전시켰다. 생성되는 폴리머 P-1을 수집하고 밤새 실온의 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0104] 실시예 14-26:

[0105] 폴리머 P-2 내지 P-13을 폴리머 P-1에 대해 상술된 것과 유사한 절차를 사용하여 합성하고, 물질 및 양은 하기 표 2에 기재되어 있다.

표 2

실시예	블록 코폴리머	Mn 표적	폴리머	모노머	DMAMP	디옥산
14	P-1	4k	PP-1 (8g)	M17 (3.2g)	0.011g	10.18mL
15	P-2	6k	PP-2 (10g)	M17 (2g)	0.012g	25.44mL
16	P-3	5k	PP-3 (10g)	M17 (2g)	0.007g	25.44mL
17	P-4	6k	PP-4 (10g)	M17 (1.5g)	0.007g	19.08mL
18	P-5	2.8k	PP-5 (1.5g)	M17 (0.37g)	0.002g	4.77mL
19	P-6	2k	PP-6 (2g)	M17 (0.4g)	0.004g	5.09mL
20	P-7	4k	PP-7 (4g)	M17 (0.8g)	0.007g	10.18mL
21	P-8	3k	PP-8 (8g)	M17 (4g)	0.017g	50.0mL
22	P-9	3.5k	PP-9 (7g)	M17 (2.6g)	0.017g	33.0mL
23	P-10	3.5k	PP-10 (7g)	M17 (2.8g)	0.018g	35.21mL
24	P-11	5k	PP-12 (2g)	M22 (0.4g)	0.002g	7.07mL
25	P-12	3k	PP-11 (10g)	M18 (2g)	0.012g	21.59mL
26	P-13	3k	PP-12 (2g)	M19 (0.4g)	0.009g	7.07mL

[0106]

[0107] DMAMP = 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트); M_n 목표치 = 반응물 공급 충전량을 기초로 계산된 질소-함유 블록에 대한 M_n.

[0108] 실시예 27:

[0109] 0.043 g 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 10.0 g 모노머 M6 (t-부틸 메타크릴레이트), 0.341 g 2-시아노프로판-2-일 벤조디티오에이트 (CPBD), 17.5 g PGMEA 및 자기 교반 막대를 200 mL 공기 비함유 플라스크 내로 넣었다. 상기 혼합물을 액체 질소를 사용하여 3회 동결-펌프-해동시킨 다음, 플라스크를 16시간 동안 70℃의 히트 블록에 위치시켰다. 반응 후에, 플라스크를 냉각시킨 다음, 반응 혼합물을 500 mL 메탄올 내로 침전시켰다. 침전물을 수집하고 재침전시켰다. 폴리머를 수집하고 밤새 50℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성된 폴리머 [폴리(t-부틸 메타크릴레이트)]는 5.0k의 M_n 및 1.17의 PDI를 지녔다.

[0110] 2.0 g의 생성된 폴리머, 13.3 g 모노머 M1 (아다만틸 메타크릴레이트), 0.014 g 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 15.5g PGMEA 및 자기 교반 막대를 200 mL 공기 비함유 반응기 내로 넣었다. 상기 혼합물을 액체 질소를 사용하여 3회 동결-펌프-해동시킨 다음, 플라스크를 16시간 동안 70℃의 히트 블록에 위치시켰다. 반응 후에, 플라스크를 냉각시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 500 mL 메탄을 내로 침전시키고, 침전물을 수집하고 재침전시켰다. 폴리머를 수집하고 밤새 50℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성된 폴리머 [폴리(t-부틸 메타크릴레이트)-b-폴리(아다만틸 메타크릴레이트)]는 18k의 M_n 및 1.22의 PDI를 지녔다.

[0111] 7.0 g의 생성된 폴리머, 2.1 g 모노머 M17 (디메틸 아미노메틸 메타크릴레이트), 0.008 g 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 26.72 g PGMEA 및 자기 교반 막대를 200 mL 공기 비함유 반응기 내로 넣었다. 상기 혼합물을 액체 질소를 사용하여 3회 동결-펌프-해동시킨 다음, 플라스크를 16시간 동안 70℃의 히트 블록에 위치시켰다. 반응 후에, 플라스크를 냉각시킨 다음, 반응 혼합물을 500 mL 메탄올 내로 침전시켰다. 침전물을 수집하고 재침전시켰다. 폴리머를 수집하고 밤새 50℃의 진공 오븐에서 건조시켰다. 생성된 폴리머 P-14 [폴리(t-부틸 메타크릴레이트)-b-폴리(아다만틸 메타크릴레이트)-b-폴리(디메틸아미노-에틸 메타크릴레이트)]는 질소-함유 블록에 대한 5k의 M_n 목표치를 지녔다.

[0112] 실시예 28-33:

[0113] 폴리머 P-15 내지 P-20을, 하기 표 3에 기재된 물질 및 양을 사용하여 합성하였다. 모노머 및 용매를 3회 동결-

펌프-해동시켜서 산소를 제거하였다. 활성화된 Al_2O_3와 함께 사용하기 전에 모노머를 추가로 정제시키고, 사이클로헥산을 사용하여 약 50 용적% 농도로 희석시켰다. 약 7-10 중량% 고형물의 반응 농도에 필요한 THF의 양을, 사전 건조시킨 LiCl 함유 반응기로 옮겼다. 내용물을 무수 얼음/이소프로판올 조 중에서 -78℃로 냉각시켰다. 녹색이 관찰될 때까지, THF를 0.7M 사이클로헥산 중의 sec-부틸 리튬 (SBL) 개시제로 적정하였다. 녹색이 완전히 소멸될 때까지 반응 조를 실온으로 가온시켰다. 반응 조를 다시 -78℃로 냉각시킨 후에, 디페닐 에틸렌 (DPE) 및 SBL 개시제를 부가하여 밝은 적색을 얻었다. 제1 모노머 ("모노머 A")를 상기 반응기에 공급하고, 내용물을 추가 4시간 동안 교반시켰다. 폴리머 혼합물을 산소 비함유 메탄올 내로 캐뉼러를 통해 공급하여, 반응 분취액을 수집하였다. 침전된 폴리머를 M_n을 위해 GPC로 분석하였다. 제2 모노머 ("모노머 B")를 반응기에 부가하고, 혼합물을 -78℃에서 추가 2시간 동안 교반시켰다. 그 후, 산소-비함유 메탄올을 부가하여 반응을 켄칭시켰다. 반응 생성물을 메탄올 중에서 침전시켜서 분말상 백색 침전물을 얻고, 이것을 8시간 동안 50℃의 오븐에서 진공-건조시켜서, 무수 폴리머를 폴리머 P-15 내지 P-20으로 수득하였다.

[0114] 실시예 34-35:

[0115] 폴리머 P-21 내지 P-22를 하기 표 3에 기재된 물질 및 양을 사용하여 합성하였다. 모노머 및 용매를 3회 동결-펌프-해동시켜서 산소를 제거하였다. 활성화된 Al_2O_3와 함께 사용하기 전에 모노머를 추가로 정제시키고, 사이클로헥산을 사용하여 약 50 용적% 농도로 희석시켰다. 약 7-10 중량% 고형물의 반응 농도에 필요한 THF의 양을, 사전 건조시킨 LiCl 함유 반응기로 옮겼다. 내용물을 무수 얼음/이소프로판올 조 중에서 -78℃로 냉각시켰다. 녹색이 관찰될 때까지, THF를 0.7M 사이클로헥산 중의 sec-부틸 리튬 (SBL) 개시제로 적정하였다. 녹색이 완전히 소멸될 때까지 반응 조를 실온으로 가온시켰다. 반응 조를 다시 -78℃로 냉각시킨 후에, 디페닐 에틸렌 (DPE) 및 SBL 개시제를 부가하여 밝은 적색을 얻었다. 제1 및 제2 모노머 ("모노머 A" 및 "모노머 B")를 상기 반응기에 공급하고, 내용물을 6시간 동안 교반시켰다. 폴리머 혼합물을 산소 비함유 메탄올 내로 캐뉼러를 통해 공급하여, 반응 분취액을 수집하였다. 침전된 폴리머를 M_n을 위해 GPC로 분석하였다. 제3 모노머 ("모노머 C")를 반응기에 부가하고, 혼합물을 -78℃에서 4시간 동안 교반시켰다. 그 후, 반응 분취액을 산소-비함유 메탄올 중에서 켄칭시켰다. 반응 생성물을 메탄올 중에서 침전시켜서 분말상 백색 침전물을 수득하고, 이것을 8시간 동안 50℃의 오븐에서 진공-건조시켜서, 무수 폴리머를 폴리머 P-21 내지 P-22로 수득하였다.

[0116] 실시예 36-38:

[0117] 폴리머 P-23 내지 P-25를, 하기 표 3에 기재된 물질 및 양을 사용하여 합성하였다. 모노머 및 용매를 3회 동결-펌프-해동시켜서 산소를 제거하였다. 활성화된 Al_2O_3와 함께 사용하기 전에 모노머를 추가로 정제시키고, 사이클로헥산을 사용하여 약 50 용적% 농도로 희석시켰다. 약 7-10 중량% 고형물의 반응 농도에 필요한 THF의 양을, 사전 건조시킨 LiCl 함유 반응기로 옮겼다. 내용물을 무수 얼음/이소프로판올 조 중에서 -78℃로 냉각시켰다. 녹색이 관찰될 때까지, THF를 0.7M 사이클로헥산 중의 sec-부틸 리튬 (SBL) 개시제로 적정하였다. 녹색이 완전히 소멸될 때까지 반응 조를 실온으로 가온시켰다. 반응 조를 다시 -78℃로 냉각시킨 후에, 디페닐 에틸렌 (DPE) 및 SBL 개시제를 부가하여 밝은 적색을 얻었다. 제1 모노머 ("모노머 A")를 상기 반응기에 공급하고, 내용물을 4시간 동안 교반시켰다. 폴리머 혼합물을 산소 비함유 메탄올 내로 캐뉼러를 통해 공급하여, 반응 분취액을 수집하였다. 침전된 폴리머를 M_n을 위해 GPC로 분석하였다. 제2 모노머 ("모노머 B")를 반응기에 부가하고, 혼합물을 -78℃에서 4시간 동안 교반시켰다. 반응 분취액을 산소 비함유 메탄올 중에서 수집하였다. 폴리머를 M_n을 위해 GPC로 분석하였다. 제3 모노머 ("모노머 C")를 반응기에 부가하고, 혼합물을 -78℃에서 4시간 동안 교반시켰다. 그 후, 반응 분취액을 산소 비함유 메탄올 중에서 켄칭시켰다. 반응 생성물을 메탄올 중에서 침전시켜서 분말상 백색 침전물을 얻고, 이것을 8시간 동안 50℃의 오븐에서 진공-건조시켜서, 무수 폴리머를 폴리머 P-23 내지 P-25로 수득하였다.

표 3

실시예	블록 코폴리머	Mn	PDI	Mn 표적	SBL	DPE	모노머 A	모노머 B	모노머 C
28	P-15	57k	1.04	3.5k	0.5mL (0.43M)	0.08g (100%)	M2 (17.25 g)	M21 (0.75 g)	
29	P-16	56k	1.03	3.5k	0.5ml (0.43M)	0.08g (100%)	M2 (17.25 g)	M20 (0.75 g)	
30	P-17	60k	1.05	3.5k	1.15mL (0.37M)	0.16g (73%)	M2 (18.5g)	M17 (1.5g)	
31	P-18	100k	1.05	3.5k	0.52mL (0.37M)	0.07g (73%)	M2 (19.32 g)	M17 (0.68 g)	
32	P-19	56.5k	1.07	3.5k	0.73mL (0.685M)	0.19g (73%)	M5 (28.3g)	M17 (2.0g)	
33	P-20	60k	1.08	3.5k	1.28mL (0.37M)	0.17g (73%)	M4 (28.3g)	M17 (1.65 g)	
34	P-21	30k	1.04	3.5k	2.42mL (0.37M)	0.33g (73%)	M1 (13.43 g)	M13 (13.43 g)	M17 (2.42g)
35	P-22	50k	1.05	3.5k	1.01ml (0.37M)	0.14g (73%)	M1 (4.67g)	M16 (14.02 g)	M17 (1.32)
36	P-23	60k*	1.2	3.5k	0.85ml (0.37M)	0.12g (73%)	M5 (15.75 g)	M13 (3.15 g)	M17 (1.1g)
37	P-24	67k*	1.03	3.5k	0.95ml (0.45M)	0.12g (100%)	M1 (17.87 g)	M14 (10.64 g)	M17 (1.49g)
38	P-25	95k*	1.09	3.5k	0.68ml (0.45M)	0.08g (100%)	M1 (18.27 g)	M13 (10.66 g)	M17 (1.07g)

[0118]

[0119] M_n = 비-질소-함유 블록에 대한 M_n; PDI = 비-질소-함유 블록에 대한 PDI; M_n 목표치 = 반응물 공급 충전량을 기준으로 계산된 질소-함유 블록에 대한 M_n; SBL = sec-부틸 리튬; DPE = 디페닐 에틸렌; * 비-질소 함유 블록으로부터 형성된 블록에 대한 M_n.

[0120] 실시예 39 (비교예):

[0121] 21 g PGMEA를 3-목 100 ml 둥근 바닥 플라스크로 넣고, 질소를 퍼지시키면서 90℃로 가열하였다. 17.1 g 모노머 M2 및 0.9 g 모노머 M17를 12.0 g PGMEA에 사전 용해시켰다. 0.9 g V601 개시제 (와코 스페셜티 케미컬스(Wako Specialty Chemicals) 제품)를 8.0 g PGMEA에 용해시켰다. 모노머 및 개시제 둘 모두를 2시간의 기간에 걸쳐 반응기 내로 공급하였다. 그 후, 내용물을 추가 2시간 동안 유지한 후에, 반응 혼합물을 주위 온도로 냉각시켰다. 폴리머를 메탄올 중에서 침전시키고 50℃의 진공 오븐 중에서 8시간 동안 건조시켜서, 10 k의 목표 M_w를 갖는 폴리머 P-26을 수득하였다.

[0122] 실시예 40 (비교예):

[0123] 500 g THF를 무수 얼음/이소프로판올 조 중에서 -78℃로 냉각시켰다. THF를 0.7M 사이클로헥산 중의 sec-부틸 리튬 (SBL)으로 적정하였다. 녹색이 완전히 소멸될 때까지 반응 조를 실온으로 가온시켰다. 반응 조를 -78℃로 다시 냉각시킨 후에, 0.17 g 디페닐 에틸렌 (100%) 및 1.39 g SBL (사이클로헥산 중의 0.45M) 개시제를 부가하여 밝은 적색을 얻었다. 50.0 g 모노머 M2를 반응기로 공급하고, 내용물을 추가 4시간 동안 교반시켰다. 그 후, 산소-비함유 메탄올에 의해 반응을 켄칭시켰다. 내용물을 메탄올 중에서 침전시켜서 분말상 백색 침전물을 얻었다. 상기 침전물을 8시간 동안 50℃의 오븐 중에서 진공 건조시켜서, 60k의 M_n을 갖는 폴리머 P-27을 수득하였다.

[0124] *패턴 처리 조성물 제조*:

[0125] 하기 표 4에 기재된 폴리머를, 3 중량% 용액을 형성시키는 양으로 2-헵타논 중에 용해시켜서 패턴 처리 조성물

을 제조하였다. 상기 조성물을 0.2 마이크론 초 고분자량 폴리에틸렌 (UPE) 필터를 사용하여 여과하였다.

표 4

실시예	패턴 처리 조성물	폴리머 번호	폴리머
41	PTC-1	P-1	P(M1)-*b*-P(M17)
42	PTC-2	P-2	P(M3)-*b*-P(M17)
43	PTC-3	P-3	P(M5-*r*-M13)-*b*-P(M17)
44	PTC-4	P-4	P(M5-*r*-M4)-*b*-P(M17)
45	PTC-5	P-5	P(M5-*r*-M8)-*b*-P(M17)
46	PTC-6	P-6	P(M7)-*b*-P(M17)
47	PTC-7	P-7	P(M9)-*b*-P(M17)
48	PTC-8	P-8	P(M1-*r*-M10)-*b*-P(M17)
49	PTC-9	P-9	P(M1-*r*-M11)-*b*-P(M17)
50	PTC-10	P-10	P(M1-*r*-M12)-*b*-P(M17)
51	PTC-11	P-11	P(M2)-*b*-P(M22)
52	PTC-12	P-12	P(M2)-*b*-P(M18)
53	PTC-13	P-13	P(M2)-*b*-P(M19)
54	PTC-14	P-14	P(M6)-*b*-P(M1)-*b*-P(M17)
55	PTC-15	P-15	P(M2)-*b*-P(M21)
56	PTC-16	P-16	P(M2)-*b*-P(M20)
57	PTC-17	P-17	P(M2)-*b*-P(M17)
58	PTC-18	P-18	P(M2)-*b*-P(M17)
59	PTC-19	P-19	P(M5)-*b*-P(M17)
60	PTC-20	P-20	P(M4)-*b*-P(M17)
61	PTC-21	P-21	P(M1-*r*-M13)-*b*-P(M17)
62	PTC-22	P-22	P(M1-*r*-M16)-*b*-P(M17)
63	PTC-23	P-23	P(M5)-*b*-P(M13)-*b*-P(M17)
64	PTC-24	P-24	P(M14)-*b*-P(M1)-*b*-P(M17)
65	PTC-25	P-25	P(M13)-*b*-P(M1)-P(M17)
66 (Comp.)	PTC-26	P-26	P[(M2)-*r*-(M17)]
67 (Comp.)	PTC-27	P-27	P(M2)

[0126]

[0127] *리소그래피 가공*:

[0128] 실시예 68-80:

[0129] 라인/공간 패턴을 갖는 실리콘 웨이퍼를 하기와 같이 제조하고 가공하였다. 1350Å 유기 기저층 위에 220Å 실리콘-함유 반사방지 코팅 (SiARC) 층의 2층 스택을 갖는 8인치 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 하기 표 5에 표시된 포토레지스트 조성물을 상기 2층 스택 위에 코팅시키고, TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 코터(coater)/현상제 상에서 60초 동안 90℃에서 1000Å의 목표 레지스트 두께로 소프트 베이크시켰다. 포토레지스트 층을, 각각의 웨이퍼를 가로질러 다양한 용량에서 150 nm의 피치를 갖는 라인/공간 패턴을 포함하는 레티클을 통하여 0.75의 개구 수 (NA) 및 양극-35Y 조명을 갖는 ASML 1100 스캐너를 사용하여 노광시켰다. 노광 후 베이크를 90℃에서 60초 동안 수행하고, 포토레지스트 층을 n-부틸아세테이트 (nBA) 현상제를 사용하여 현상시켜서, 웨이퍼를 가로질러 다양한 임계 치수 (CD) 및 150 nm 피치를 갖는 라인/공간 패턴을 형성시켰다. 레지스트-패턴화 웨이퍼 중 하나를 추가 가공이 없는 대조로서 SEM으로 관찰하고, 라인 사이의 평균 간격 (CD_i)을 측정하였다. TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 코터/현상제 상에서 1500 rpm에서 스핀 코팅시킴으로써 다른 웨이퍼를 하기 표 5에

표시된 각각의 패턴 처리 조성물로 오버코팅하였다. 패턴화된 웨이퍼를 60초 동안 100℃에서 소프트 베이크시키고, 스핀-코터 상에서 n-부틸아세테이트로 헹궜다. 생성된 패턴을 SEM에 의해 관찰하고, 라인 사이의 평균 간격(CD_f)을 패턴의 중간 높이에서 측정하였다. 패턴 처리 조성물에 대한 평균 수축 량 ΔCD (= CD_i - CD_f)을 계산하였다. 결과가 하기 표 5에 기재되어 있다. 도 2 내지 4에는, 패턴 처리 조성물 PTC-17, 24 및 25 각각에 대한, 패턴 처리 전 및 후에 노출 용량에 대한 CD의 플롯이 제시되어 있다. 측정된 범위에 걸친 각각의 용량에서의 수축 량 (ΔCD)은 실질적으로 본 발명의 조성물에 대하여 일정하였는데, 이는 패턴 처리 방법 및 조성물에 대한 낮은 근접 바이어스를 나타낸다.

표 5

실시예	포토레지스트 조성물	패턴 처리 조성물	폴리머	수축 Amt. (nm)
68	A	PTC-1	P-1	21.5
69	B	PTC-8	P-8	8.2
70	B	PTC-9	P-9	11.9
71	B	PTC-10	P-10	12.6
72	B	PTC-11	P-11	8.9
73	B	PTC-12	P-12	8.5
74	B	PTC-13	P-13	1.2
75	B	PTC-14	P-14	15.5
76	B	PTC-15	P-15	20.7
77	B	PTC-16	P-16	17.6
78	B	PTC-17	P-17	24.0
79	B	PTC-24	P-24	18
80	B	PTC-25	P-25	22

[0130]

[0131] 포토레지스트 조성물 C = 에픽(Epic)™ 2385 (다우 일렉트로닉 머티리얼즈 제품)

[0132] 실시예 81-96: 콘택트 홀 패턴의 NTD 수축

[0133] 콘택트 홀 패턴을 갖는 실리콘 웨이퍼를 하기와 같이 제조하고 가공하였다. 1350Å 유기 기저층 위에 220Å 실리콘-함유 반사방지 코팅 (SiARC) 층의 2층 스택을 갖는 8인치 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. 하기 표 6에 표시된 포토레지스트 조성물을 상기 2층 스택 위에 코팅시키고, TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 코터/현상제 상에서 60초 동안 90℃에서 1000Å의 목표 레지스트 두께로 소프트 베이크시켰다. 포토레지스트 층을, 각각의 웨이퍼를 가로질러 다양한 용량에서 300 nm의 피치를 갖는 콘택트 홀 패턴을 포함하는 레티클을 통하여 0.75의 개구수 (NA) 및 사중극자 30 조명을 갖는 ASML 1100 스캐너를 사용하여 노광시켰다. 노광 후 베이크를 60초 동안 90℃에서 수행하고, 포토레지스트 층을 n-부틸아세테이트 (nBA) 현상제를 사용하여 현상시켜서, 웨이퍼를 가로질러 다양한 임계 치수 (CD) 및 300 nm 피치를 갖는 콘택트 홀 패턴을 형성시켰다. 레지스트-패턴화 웨이퍼 중 하나를 추가 가공이 없는 대조로서 SEM으로 관찰하고, 평균 콘택트 홀 직경 (CD_i)을 패턴의 중간 높이에서 측정하였다. TEL CLEAN TRACK™ LITHIUS™ i+ 코터/현상제 상에서 1500 rpm에서 스핀 코팅시킴으로써 다른 웨이퍼를 하기 표 6에 표시된 각각의 패턴 처리 조성물로 오버코팅하였다. 패턴화된 웨이퍼를 60초 동안 100℃에서 소프트 베이크시키고, 스핀-코터 상에서 n-부틸아세테이트로 헹궜다. 생성된 패턴을 SEM에 의해 관찰하고, 평균 콘택트 홀 직경 (CD_f)을 패턴의 중간 높이에서 측정하였다. 패턴 처리 조성물에 대한 평균 수축 량 ΔCD (=CD_i - CD_f)을 계산하였다. 결과가 하기 표 6에 기재되어 있다. 도 4 내지 8에는, 패턴 처리 조성물 PTC-18, -19, -20, 및 -22 각각에 대한, 패턴 처리 전 및 후에 노출 용량에 대한 CD의 플롯이 제시되어 있다. 시험된 범위에 걸친 각각의 용량에서의 수축 량 (ΔCD)은 실질적으로 일정하였는데, 이는 본 발명의 패턴 처리 조성물에 대한 낮은 근접 바이어스를 나타낸다.

표 6

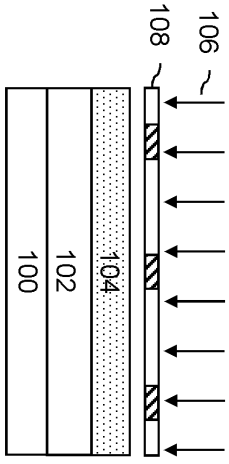
실시예	포토레지스트 조성물	패턴 처리 조성물	폴리머	수축 Amt. (nm)
81	A	PTC-1	P-1	22
82	C	PTC-2	P-2	15.7
83	C	PTC-3	P-3	14.9
84	C	PTC-4	P-4	21.1
85	C	PTC-5	P-5	15.5
86	C	PTC-6	P-6	17.6
87	C	PTC-7	P-7	12.1
88	B	PTC-17	P-17	18.9
89	C	PTC-18	P-18	17.4
90	C	PTC-21	P-21	14.6
91	C	PTC-19	P-19	21.0
92	B	PTC-20	P-20	20.9
93	B	PTC-22	P-22	15.4
94	B	PTC-23	P-23	20.0
95 (Comp.)	B	PTC-26	P-26	3.7
96 (Comp.)	B	PTC-27	P-27	0

[0134]

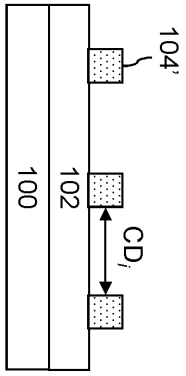
[0135] 포토레지스트 조성물 C = 에픽(Epic)™ 2385 (다우 일렉트로닉 머티리얼즈 제품)

도면

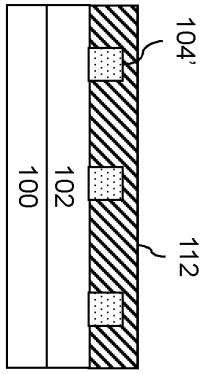
도면1a



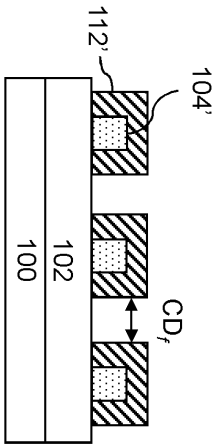
도면1b



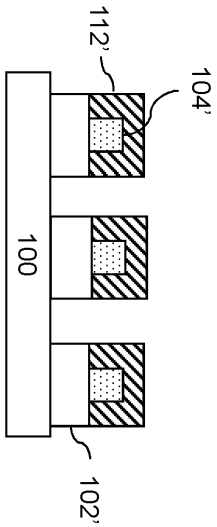
도면1c



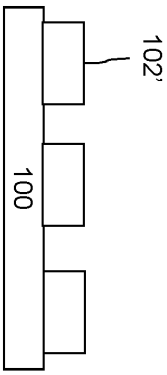
도면1d



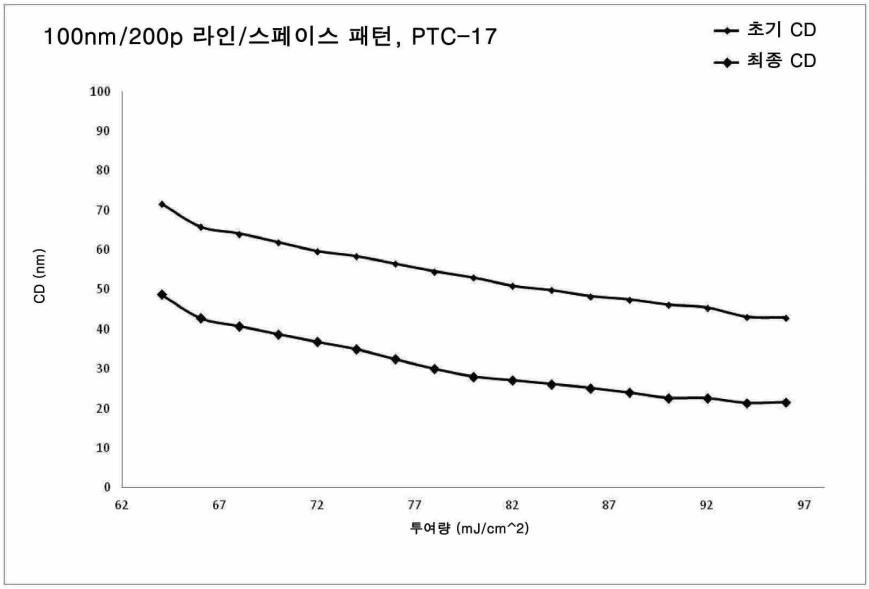
도면1e



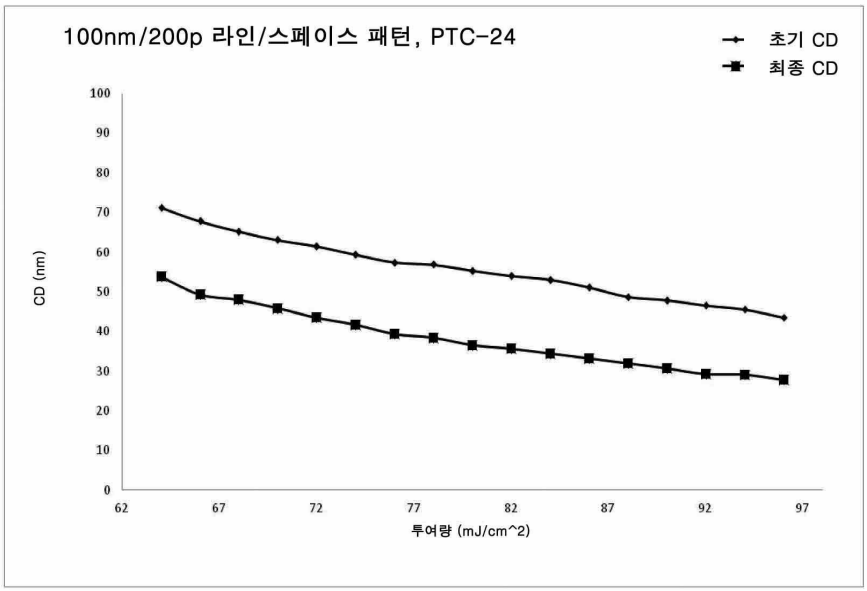
도면1f



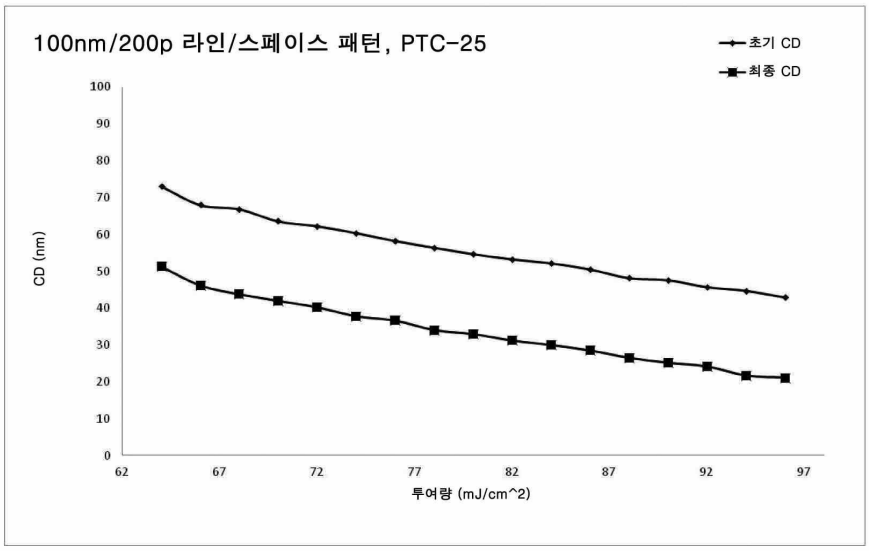
도면2



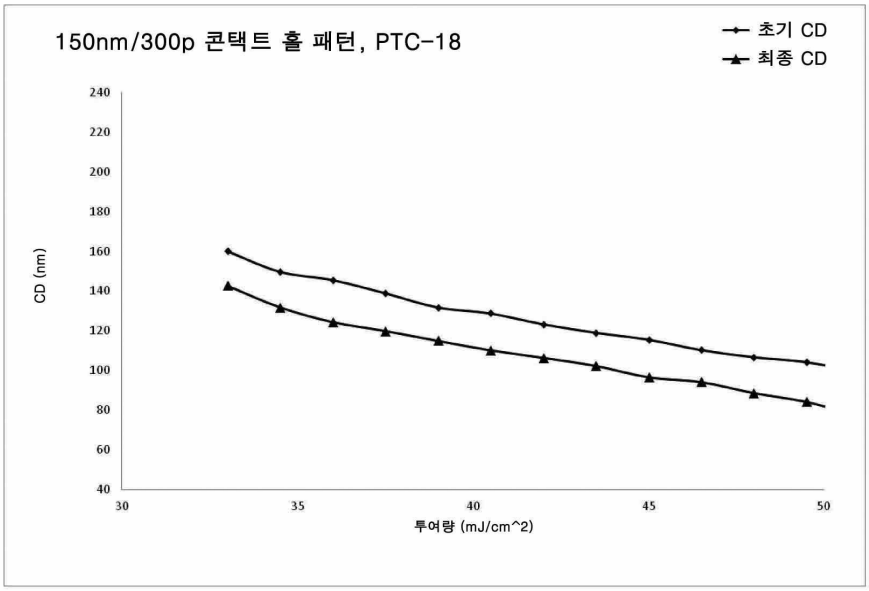
도면3


100nm/200p 라인/스페이스 패턴, PTC-24
초기 CD
최종 CD
CD (nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
62
67
72
77
82
87
92
97
투여량 (mJ/cm^2)

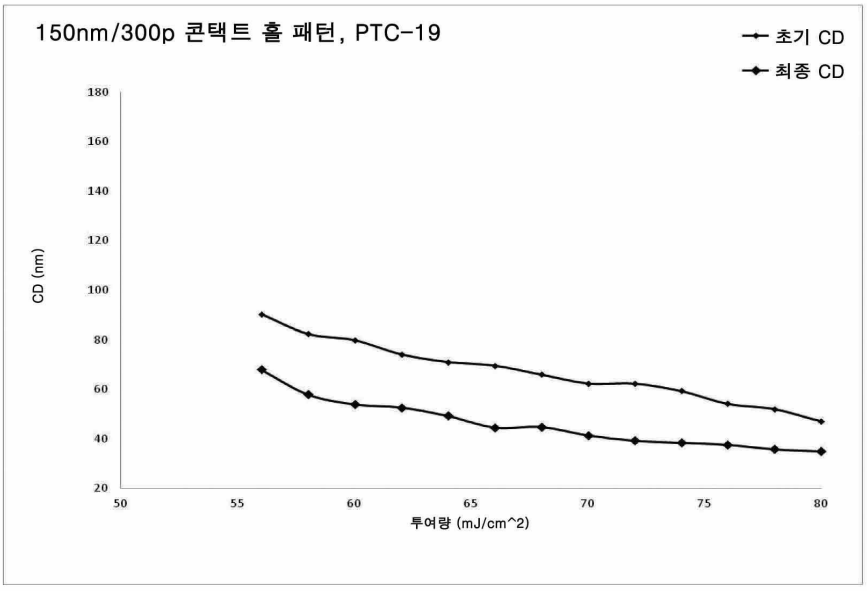
도면4


100nm/200p 라인/스페이스 패턴, PTC-25
초기 CD
최종 CD
CD (nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
62
67
72
77
82
87
92
97
투여량 (mJ/cm^2)

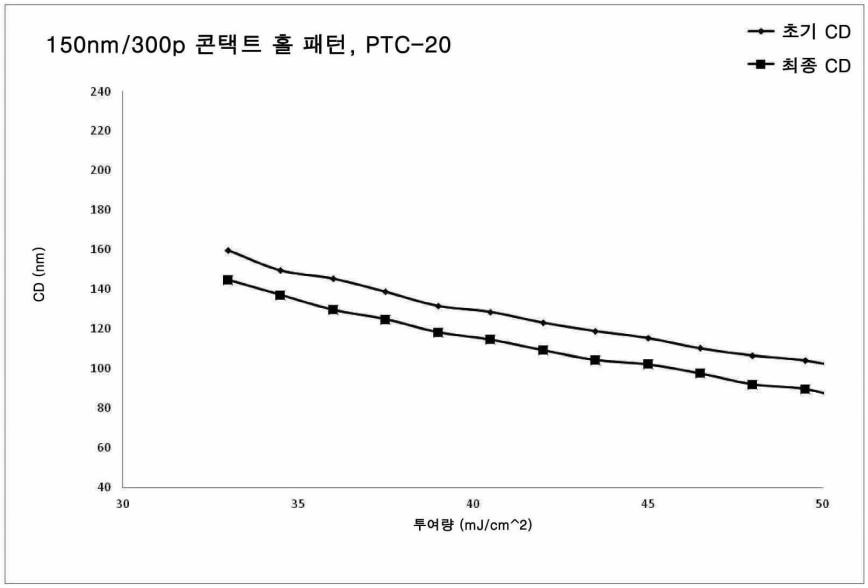
도면5


150nm/300p 콘택트 홀 패턴, PTC-18
초기 CD
최종 CD
CD (nm)
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
30
35
40
45
50
투여량 (mJ/cm^2)

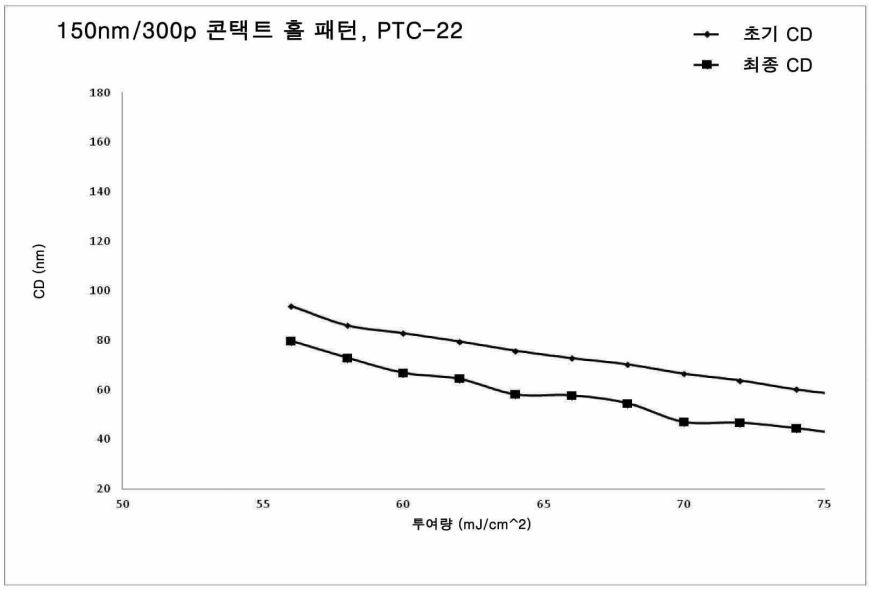
도면6


150nm/300p 콘택트 홀 패턴, PTC-19
초기 CD
최종 CD
CD (nm)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
50
55
60
65
70
75
80
투여량 (mJ/cm^2)

도면7


150nm/300p 콘택트 홀 패턴, PTC-20
초기 CD
최종 CD
CD (nm)
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
30
35
40
45
50
투여량 (mJ/cm^2)

도면8


150nm/300p 콘택트 홀 패턴, PTC-22
초기 CD
최종 CD
CD (nm)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
50
55
60
65
70
75
투여량 (mJ/cm^2)