



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월26일  
(11) 등록번호 10-2004148  
(24) 등록일자 2019년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 13/08 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/32 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7019478  
(22) 출원일자(국제) 2012년01월17일  
심사청구일자 2017년01월16일  
(85) 번역문제출일자 2013년07월23일  
(65) 공개번호 10-2014-0004145  
(43) 공개일자 2014년01월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/050218  
(87) 국제공개번호 WO 2012/101545  
국제공개일자 2012년08월02일  
(30) 우선권주장  
61/435,820 2011년01월25일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP01553454 A2\*  
WO2008003446 A2\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38  
(72) 발명자  
클립 안드레아스  
독일 67245 람브샤임 피크토리아링 15  
마이어 디터  
독일 64297 다름슈타트 체르닌슈트라쎄 15에  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 선 간격 치수 50 nm 미만을 갖는 패턴을 구비한 집적회로의 제조를 위한 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기를 갖는 계면활성제의 용도

(57) 요약

선 간격 치수 50 nm 미만 및 중형비 >3 을 갖는 패턴을 포함하는 집적회로의 제조를 위한 계면활성제 A 의 용도로, 이때 상기 계면활성제 A 의 1 중량% 수용액은 정적 표면 장력 <25 mN/m 을 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필, 헥사플루오로이소프로필 및 펜타플루오로술팜닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 함유하는 용도; 및 침지 포토레지스트 층, 화학 방사선에 노출된 포토레지스트 층, 상기 노출된 포토레지스트 층을 위한 현상액 및/또는 선 간격 치수 50 nm 미만 및 중형비 >3 을 갖는 패턴을 포함하는, 현상된 패턴화된 포토레지스트를 위한 화학 세척액 중에서 상기 계면활성제 A 를 사용하는 포토리소그래피 방법. 상기 계면활성제 A 에 의해, 패턴 붕괴는 방지되고, 선 가장자리 조도는 감소되고, 위터마크 결함은 방지 및 제거되고, 결함은 입자의 제거에 의해 감소된다.

## 명세서

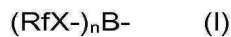
### 청구범위

#### 청구항 1

계면활성제 A 를 현상액 또는 화학 세척액의 성분으로 사용하여, 선 간격 치수 50 nm 미만 및 종횡비 >3 을 갖는 패턴을 구비한 집적회로를 제조하는 방법으로서, 계면활성제 A 의 1 중량% 수용액은 정적 표면 장력 < 25 mN/m 를 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 함유하고,

상기 퍼플루오르화기 Rf 는 동일한 다가 중심 부분 B 에 결합되고,

상기 계면활성제 A 중 퍼플루오르화기 Rf 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 2가 유기 연결기 L 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연결기 X 를 통하여 다가 중심 부분 B 에 결합되고; 이때 Rf, B 및 X 는 하기 일반식 I 의 소수성 기 D 를 구성하고,



[식 중, 지수 n 은 3 이상의 정수임]

상기 계면활성제 A 는 하나 이상의 소수성 기 D 를 함유하고,

상기 하나 이상의 소수성 기 D 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 2가 유기 연결기 L 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연결기 Y 를 통하여, 음이온성 기, 양이온성 기 및 비이온성 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 기 E 에 결합되고; 이때 D, Y 및 E 는 하기 일반식 II 의 계면활성제 A 를 구성하고,



[식 중, 지수 m 은 1 이상의 정수임]

상기 다가 중심 부분 B 는 탄소 원자 또는 벤젠 고리인 것을 특징으로 하는 집적회로의 제조 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 계면활성제 A 가 침지 포토레지스트 층, 마스크 및 침지액을 통해 화학 방사선에 노출된 포토레지스트 층을 위한 현상액 및 선 간격 치수 32 nm 이하 및 종횡비 >10 을 갖는 고 종횡비 구조를 포함하는 패턴화된 물질 층의 세척을 위한 화학 세척액 중에서 사용되는 것을 특징으로 하는 집적회로의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 패턴화된 물질 층은 패턴화된 현상된 포토레지스트 층, 패턴화된 장벽 물질 층, 패턴화된 멀티 스택 물질 층 및 패턴화된 유전체 물질 층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 집적

회로의 제조 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 계면활성제 A 가 패턴 붕괴의 방지, 선 가장자리 조도의 감소, 워터마크 결함의 방지 및 제거, 및 입자의 제거에 의한 결함의 감소를 위해 사용되는 것을 특징으로 하는 집적회로의 제조 방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 집적회로는 대규모 집적회로 (LSI), 초대규모 집적회로 (VLSI) 또는 극대규모 집적회로 (ULSI) 를 갖는 것을 특징으로 하는 집적회로의 제조 방법.

#### 청구항 10

하기 단계를 포함하는, 포토리소그래피 방법:

- (1) 침지 포토레지스트 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;
- (2) 상기 포토레지스트 층을 마스크 및 침지액을 통해 화학 방사선에 노출시키는 단계;
- (3) 상기 노출된 포토레지스트 층을 현상액으로 현상하여, 선 간격 치수 50 nm 미만 및 종횡비 >3 을 갖는 패턴을 수득하는 단계;
- (4) 화학 세척액을 상기 현상된 패턴화된 포토레지스트 층에 적용하는 단계; 및
- (5) 상기 화학 세척액의 적용 후, 상기 기판을 회전 건조시키는 단계,

이때, 상기 침지 포토레지스트 층, 상기 현상액 및/또는 상기 화학 세척액은 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함하고, 상기 계면활성제 A 의 1 중량% 수용액은 정적 표면 장력 <25 mN/m 를 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헵타플루오로프로필, 2-헵타플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰과닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 함유하고,

상기 계면활성제 A 중 퍼플루오르화기 Rf 는 동일한 다가 중심 부분 B 에 결합되고,

상기 계면활성제 A 중 퍼플루오르화기 Rf 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 2가 유기 연결기 L 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연결기 X 를 통하여 다가 중심 부분 B 에 결합되고; 이때 Rf, B 및 X 는 하기 일반식 I 의 소수성 기 D 를 구성하고,



[식 중, 지수 n 은 3 이상의 정수임]

상기 계면활성제 A 는 하나 이상의 소수성 기 D 를 함유하고,

하나 이상의 소수성 기 D 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 또는 2가 유기 연결기 L 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연결기 Y 를 통하여, 음이온성 기, 양이온성 기 및 비이온성 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 친수성 기 E 에 결합되고; 이때 D, Y 및 E 는 하기 일반식 II 의 계면활성제 A 를 구성하고,



[식 중, 지수 m 은 1 이상의 정수임]

상기 다가 중심 부분 B 는 탄소 원자 또는 벤젠 고리임.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

삭제

### 청구항 13

삭제

### 청구항 14

삭제

### 청구항 15

제 10 항에 있어서, 상기 현상된 패터화된 포토레지스트는 선 간격 치수 32 nm 이하 및 종횡비 >10 을 갖는 패턴을 포함하는 것을 특징으로 하는 포토리소그래피 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 선 간격 치수 50 nm 미만을 갖는 고 종횡비 패턴을 구비한 집적회로 (IC), 특히, 대규모 집적회로 (LSI), 초대규모 (very-large-scale) 집적회로 (VLSI) 및 극대규모 (ultra-large-scale) 집적회로 (ULSI) 를 갖는 IC 의 제조를 위한, 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 갖는 계면활성제의 신규한 용도에 관한 것이다.

## [0002] 인용 문헌

[0003] 본 출원에서 인용된 문헌은 참조로서 이의 전부가 인용된다.

## 배경 기술

[0004] LSI, VLSI 및 ULSI 를 갖는 IC 의 제조 방법에서, 패터화된 물질 층, 예컨대 패터화된 포토레지스트 (photoresist) 층, 질화티타늄, 탄탈륨 또는 질화탄탈륨으로 이루어진 또는 이를 함유하는 패터화된 장벽 물질 층, 스택 (stack), 예컨대 교차 폴리실리콘 및 이산화규소 층으로 이루어진 또는 이를 함유하는 패터화된 멀티 스택 물질 층, 및 이산화규소 또는 저-k 또는 극저-k 유전체 물질로 이루어진 또는 이를 함유하는 패터화된 유전체 물질 층이 포토리소그래피 기술에 의해 제조된다. 오늘날, 상기와 같은 패터화된 물질 층은 고 종횡비 및 20 nm 미만의 치수를 갖는 구조를 포함한다.

[0005] 포토리소그래피 (photolithography) 는 마스크 상의 패턴을 기관, 예컨대 반도체 웨이퍼 상에 투영시키는 방법이다. 반도체 포토리소그래피에는 통상적으로 반도체 기관의 상단 표면 상에 포토레지스트 층을 적용시키고, 상기 포토레지스트를 마스크를 통해 화학 방사선 (actinic radiation), 특히 예를 들어 193 nm 파장의 UV 방사선에 노출시키는 단계가 포함된다. 상기 193 nm 포토리소그래피를 20 nm 및 15 nm 노드 (node) 로 확장시키기 위하여, 침지 포토리소그래피는 해상도 향상 기술에 따라 현상되어 왔다. 상기 기술에서, 광학 시스템의 마지막 렌즈와 상기 포토레지스트 표면 사이의 에어 갭 (air gap) 은 1 초과의 굴절률을 갖는 액체 매질, 예컨대, 파장 193 nm 에 대한 굴절률 1.44 를 갖는 초순수로 대체된다. 하지만, 침출, 수분 흡수 및 패턴 열화를 방지하기 위하여, 장벽 코팅 또는 방수 포토레지스트가 사용되어야 한다. 하지만, 이러한 수단들은 제조 방법의 복잡성에 부가되어, 불리한 점이 된다.

[0006] 노광 후 베이킹 (post-exposure bake, PEB) 는 종종 상기 노출된 포토레지스트 중합체를 절단하기 위하여 수행된다. 그 후, 상기 절단된 중합체 포토레지스트를 포함하는 기관은 수성 현상액 중에 용해가능한, 상기 노출된 포토레지스트를 제거하기 위하여 현상 챔버로 이동된다. 통상적으로, 현상액, 예컨대 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH) 가 상기 노출된 포토레지스트를 현상하기 위하여 퍼들 (puddle) 의 형태로 상기 레지스트 표면에 적용된다. 그 후, 탈이온수 세척이 상기 포토레지스트의 용해된 중합체를 제거하기 위하여 상기 기관에 적용된다. 그 후, 상기 기관은 회전 건조 공정에 적용된다. 이후에, 상기 기관은 포토레지스트 표면으로부터 임의의 수분을 제거하기 위하여 하드 베이킹 (hard bake) 공정이 포함될 수 있는, 다음 공정 단계로 이동될 수 있다.

[0007] 하지만, 상기 통상적인 공정은 다수의 문제점을 포함한다. 기술 발전 및 치수 요구조건이 점점 더 엄격해지기 때문에, 포토레지스트 패턴은 상기 기관 상에서, 포토레지스트의 비교적 얇고 긴 구조 또는 형상, 즉 고 종횡비를 갖는 형상을 포함하는 것이 요구된다. 이러한 구조는 화학적 세척 및 회전 건조 공정으로부터 유지

되고 인접한 포토레지스트 형상 사이에 배치된, 상기 탈이온수의 과도한 모세관력 때문에, 특히 회전 건조 공정 중에 구부러짐 및/또는 붕괴의 위험이 있을 수 있다. 모세관력에 의해 야기되는 작은 형상 사이의 최대 응력  $\sigma$  는 하기와 같이 정의될 수 있다:

$$\sigma = 6 \cdot \gamma \cdot \cos\theta / D \cdot (H \cdot W)^2$$

[0008]

[식 중,  $\gamma$  = 유체의 표면 장력,  $\theta$  = 형상 물질 표면 상의 유체의 접촉각,  $D$  = 형상 사이의 거리,  $H$  = 형상의 높이, 및  $W$  = 형태의 너비]. 결과적으로, 상기 화학 세척액의 표면 장력은 유의하게 낮아져야 한다.

[0009]

침지 리소그래피를 위한 기타 용액에는 이를 보다 소수성을 만들기 위하여, 개질된 중합체를 갖는 포토레지스트를 사용하는 것이 포함될 수 있다. 하지만, 이러한 용액은 상기 현상액의 습윤성을 감소시킬 수 있다.

[0010]

통상적인 포토리소그래피 방법의 또 다른 문제는 레지스트 및 광학적 해상도 한계에 의한 선 가장자리 조도 (line edge roughness, LER) 이다. LER 에는 상기 형상의 이상적인 형태로부터의 수평 및 수직 편차가 포함된다. 특히 임계 치수 수축에 따라, 상기 LER 은 더욱 문제가 되고, IC 장치의 제조 방법에서 수율 손실을 야기할 수 있다.

[0011]

상기 치수의 수축 때문에, 결함 감소를 달성하기 위한 입자의 제거 또한 결정적 요인이 된다. 이는 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층에도 적용된다.

[0012]

통상적인 포토리소그래피 방법의 다른 문제는 워터마크 (watermark) 결함의 존재이다. 워터마크는 탈이온수 세척으로부터의 탈이온수가 포토레지스트의 소수성 표면으로부터 분리될 수 없기 때문에, 포토레지스트 상에 형성될 수 있다. 상기 포토레지스트는 특히 단리된, 또는 밀집되지 않은 패턴화 영역에서 소수성일 수 있다. 상기 워터마크는 수율 및 IC 장치 수행능에 해로운 영향을 준다.

[0013]

미국 특허 출원 US 2008/0280230 A1 에는 알코올, 특히, 이소부틸 알코올을 함유하는 화학 세척액이 개시되어 있다. 나아가, 상기 화학 세척액은 플루오로계면활성제, 예컨대 3M Novec™ 유체 HFE-711PA, -7000, -7100, -7200 및 7500, 3M Fluorinert™ FC-72, -84, -77, -3255, -3283, -40, -43, -70, -4432, 4430 및 -4434 또는 3M Novec™ 4200 및 4300 을 함유할 수 있다.

[0014]

예를 들어, 3M Novec™ 4200 은 퍼플루오로알킬 술포아미드이고, 3M Novec™ 4300 은 퍼플루오로알킬 술포네이트이고, HFE-7000 은 헵타플루오로-3-메톡시프로판이고, HFE-7100 은 노나플루오로-4-메톡시부탄이고, HFE-7200 은 1-에톡시-노나플루오로부탄이고, HFE-7500 은 3-에톡시-도데카플루오로-2-(트리플루오로메틸)-헥산이고, HFE-711PA 는 1-메톡시-노나플루오로부탄 및 이소프로판올의 공비 혼합물이다. 상기 3M Fluorinert™ 계면활성제는 불활성 과플루오르화된 열 전도 매체로서 통상적으로 사용된다.

[0015]

미국 특허 출원 US 2008/0299487 A1 은 현상액 및 화학 세척액 뿐 아니라, 침지 포토레지스트 물질에의 첨가제로서, 상기 언급한 플루오로계면활성제의 용도가 교시되어 있다. 나아가, 3M L-18691, 퍼플루오로알킬 술포아미드의 수용액이 또한 사용될 수 있다. 또한, 하기 플루오로계면활성제의 용도가 제안되어 있다:

[0016]

-  $Rf-SO_3-M^+$  (이때,  $Rf$  는 C1-C12 퍼플루오로알킬기이고,  $M^+$  는 양이온, 양성자 또는 암모늄기임);

[0017]

-  $Rf-SO_2N^--R^1M^+$  (이때,  $Rf$  및  $M^+$  는 상기 언급한 의미를 갖고,  $R^1$  은 수소 원자, 알킬기, 히드록시알킬기, 알킬아민 옥시드기, 알킬카르복실레이트기 또는 아미노알킬기이고, 상기 알킬, 히드록시알킬, 알킬아민 옥시드, 알킬카르복실레이트 및 아미노알킬기는 바람직하게는 탄소수 1-6 이고, 상기 히드록시알킬은 바람직하게는 화학식  $-(CH_2)_x-OH$  (식 중,  $x = 1-6$  임) 을 가짐); 및

[0018]

-  $Rf-Q-R^1SO_3-M^+$  (이때,  $Rf$  및  $M^+$  는 상기 언급한 의미를 갖고,  $R^1$  은 현수형 (catenary) 산소 또는 질소기로 임의로 치환된, 화학식  $-C_nH_{2n}(CHOH)_oC_mH_{2m}-$  (이때,  $n$  및  $m$  은 서로 독립적으로 1-6 이고,  $o$  는 0-1 임) 의 알킬렌이고,  $Q$  는  $-O-$  또는  $-SO_2NR^2-$  (이때,  $R^2$  는 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 히드록시알킬, 아미노알킬, 또는 임의로 하나 이상의 현수형 산소 또는 질소 헤테로원자를 함유하는 탄소수 1-6 의 술포나토알킬기이고; 상기 히드록시알킬기는 화학식  $-C_pH_{2p}-OH$  (이때,  $p$  는 1-6 임) 일 수 있고; 상기 아미노알킬기는 화학식  $-C_pH_{2p}-NR^3R^4$  (이때,  $p$  는 1-6 이고,  $R^3$  및  $R^4$  는 서로 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1-6 의 알킬기임) 일 수 있음) 임).

[0019]

[0020] 상기와 같은 플루오로계면활성제를 함유하는 선행 기술의 화학 세척액은 통상적인 수성 화학 세척액 보다 개선된 것으로 여겨지지만, IC 제조 산업에서의 증가하는 요구, 특히 20 nm 미만 기술 노드에서 패턴 붕괴에 대한 요구를 충족시키기 위한 개선의 여지가 여전히 존재한다. 나아가, 다수의 상기 선행 기술 플루오로계면활성제는 용이하게 생분해되지 않기 때문에, 생물축적의 경향이 있다.

[0021] 국제 특허 출원 WO 2008/003443 A1, WO 2008/003445 A1, WO 2008/003446 A2 및 WO 2009/149807 A1 및 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1 에는 특히 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 및/또는 펜타플루오로술폰과닐기를 함유하는 플루오로계면활성제가 개시되어 있다. 이들 공지된 플루오로계면활성제는, 예를 들어 하기와 같은 수많은 적용에서 확인된다: 직물, 종이, 유리, 빌딩, 코팅, 세정제, 화장품, 제조제, 살충제, 살균제, 접착제, 금속 또는 광유 기술 뿐 아니라, 반도체 포토리소그래피용 특수 코팅 (포토리지스트, 상단 반사방지 코팅, 하단 반사방지 코팅) [참조, 예를 들어 WO 2008/003446 A2, 14 쪽, 29 줄 - 20 쪽, 20 줄]. 50 nm 미만 노드, 특히 32 nm 이하 노드용 IC 제조를 위한 플루오로계면활성제의 용도는 개시되어 있지 않다.

## 발명의 내용

### [0022] 발명의 목적

[0023] 본 발명의 목적은 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 및/또는 펜타플루오로술폰과닐기를 함유하는 플루오로계면활성제에 대한 신규한 용도를 제공하는 것이다.

[0024] 특히, 상기 플루오로계면활성제의 신규한 용도는 포토레지스트 층의 침지 포토리소그래피, 화학 방사선에 노출된 포토레지스트 층의 마스크를 통한 현상 및/또는 패턴 붕괴, 선 가장자리 조도 (LER) 및 위터마크 결함을 야기하지 않는, 고 중형비 및 50 nm 이하, 특히 32 nm 이하의 치수를 갖는 패턴을 포함하는 패턴화된 물질 층의 화학 세척을 위해 허용되어야 한다. 정반대로, 상기 신규한 용도는 간섭 효과에 의해 야기된 현상된 포토레지스트 패턴의 표면의 조도를 평활화함에 의한 LER 의 유의한 감소, 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층 상의 위터마크 결함의 효과적인 방지 및/또는 제거, 및 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층에 대한 유의한 결함 감소를 달성하기 위한 입자의 효과적인 제거를 위해 허용되어야 한다.

[0025] 나아가, 본 발명의 다른 목적은 포토레지스트 층의 침지 포토리소그래피, 노출된 포토레지스트 층의 현상 및 패턴 붕괴, 선 가장자리 조도 (LER) 및 위터마크 결함을 야기하지 않는, 패턴화된 현상된 포토레지스트 층의 화학적 세척을 위해 허용되는 신규한 포토리소그래피 방법을 제공하는 것이다. 정반대로, 상기 신규한 포토그래피 공정은 간섭 효과에 의해 야기되는 현상된 포토레지스트 패턴의 표면의 조도를 평활화함에 의한 LER 의 유의한 감소, 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층 상의 위터마크 결함의 효과적인 방지 및/또는 제거, 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층에 대한 유의한 결함 감소를 달성하기 위한 입자의 효과적인 제거를 위해 허용되어야 한다.

### [0026] 발명의 요약

[0027] 따라서, 선 간격 치수 50 nm 미만 및 중형비 >3 을 갖는 패턴을 구비한 집적회로의 제조를 위한, 계면활성제 A 의 신규한 용도를 발견하였고; 이때 상기 계면활성제의 1 중량% 수용액은 정적 표면 장력 <25 mN/m 를 갖고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헵타플루오로프로필, 2-헵타플루오로프로필, 헵타플루오로이소프로필 및 펜타플루오로술폰과닐로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 함유한다.

[0028] 이하, 상기 계면활성제 A 의 신규한 용도는 "본 발명의 용도" 로서 언급된다.

[0029] 나아가, 신규한 포토리소그래피 방법을 발견하였고, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0030] (1) 침지 포토레지스트 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;

[0031] (2) 상기 포토레지스트 층을 마스크 및 침지액을 통해 화학 방사선 (actinic radiation) 에 노출시키는 단계;

[0032] (3) 상기 노출된 포토레지스트 층을 현상액으로 현상하여, 선 간격 치수 50 nm 미만 및 중형비 >3 을 갖는 패턴을 수득하는 단계;

[0033] (4) 화학 세척액을 상기 현상된 패턴화된 포토레지스트 층에 적용하는 단계; 및

[0034] (5) 상기 화학 세척액의 적용 후, 상기 기판을 회전 건조시키는 단계,

[0035] 이때, 상기 침지 포토레지스트 층, 상기 현상액 및/또는 상기 화학 세척액은 하나 이상의 계면활성제 A 를 포함



하고, 상기 계면활성제 A 의 1 중량% 수용액은 정적 표면 장력 <25 mN/m 를 나타내고, 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰닐기로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 개 이상의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 함유함.

[0036] 이하, 상기 신규한 포토리소그래피 방법은 "본 발명의 방법" 으로 언급된다.

# **[0037] 발명의 이점**

[0038] 선행 기술의 관점에서, 본 발명의 목적이 상기 본 발명의 용도 및 방법에 의해 달성될 수 있다는 것은 숙련된 기술자에 의해 예상될 수 없는 놀라운 것이었다.

[0039] 특히 놀라운 것은, 본 발명의 용도가 포토레지스트 층의 침지 포토리소그래피, 화학 방사선에 노출된 포토레지스트 층의 마스크를 통한 현상 및/또는 패턴 붕괴, 선 가장자리 조도 (LER) 및 위터마크 결함을 야기하지 않는, 50 nm 미만, 특히 32 nm 이하 및 가장 특히 20 nm 이하의 선 간격 치수 및 종횡비 >3 을 갖는 패턴을 포함하는, 패턴화된 물질 층, 특히, 패턴화된 현상된 포토레지스트 층의 화학적 세척을 위해 허용되었다는 것이다. 정 반대로, 본 발명의 용도는 간섭 효과에 의해 야기되는 현상된 포토레지스트 패턴의 표면의 조도를 평활화함에 의한 LER 의 유의한 감소, 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층 상의 위터마크 결함의 효과적인 방지 및/또는 제거, 및 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층 상의 유의한 결함 감소를 위한 입자의 효과적인 제거를 위해 허용되었다.

[0040] 나아가, 놀라운 것은, 본 발명의 방법이 포토레지스트 층의 침지 포토리소그래피, 노출된 포토레지스트 층의 현상 및 패턴 붕괴, 선 가장자리 조도 (LER) 및 위터마크 결함을 야기하지 않는, 50 nm 미만, 특히 32 nm 이하 및 가장 특히 20 nm 이하의 선 간격 치수 및 종횡비 >3 을 갖는 패턴을 포함하는, 패턴화된 현상된 포토레지스트 층의 화학적 세척을 위해 허용되었다는 것이다. 정반대로, 본 발명의 방법은 간섭 효과에 의해 야기되는 현상된 포토레지스트 패턴의 표면의 조도를 평활화함에 의한 LER 의 유의한 감소, 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층 상의 위터마크 결함의 효과적인 방지 및/또는 제거, 및 포토레지스트 패턴 뿐 아니라 기타 패턴화된 물질 층 상의 유의한 결함 감소를 위한 입자의 효과적인 제거를 위해 허용되었다.

[0041] 이에 더하여, 본 발명의 용도 및 본 발명의 방법에 따라 사용되는 계면활성제 A 는 생분해성이었고, 생물축적을 나타내지 않았다.

# **[0042] 발명의 상세한 설명**

[0043] 광범위한 측면에서, 본 발명은 선 간격 치수 50 nm 미만 및 종횡비 >3 을 갖는 패턴을 포함하는 IC, 특히 LSI, VLSI 및/또는 ULSI 를 갖는 IC 의 제조에서, 특히 선택된 계면활성제 A 의 용도에 관한 것이다.

[0044] 특히, 상기 계면활성제 A 는 현상액 또는 화학 세척액 중에 함유된 침지액 및 물에 대한 상기 레지스트 층의 저항을 증가시키기 위한 침지 포토레지스트 층의 첨가제로서, 바람직하게는 상기 화학 세척액 중의 첨가제로서 사용된다.

[0045] 상기 현상액은 화학 방사선에 노출된 포토레지스트 층을 마스크를 통해 현상하기 위해 사용된다. 바람직하게는, 파장 193 nm 의 UV 조사가 사용된다.

[0046] 상기 화학 세척액은 선 간격 치수 50 nm 미만 및 종횡비 >3 을 갖는 패턴을 포함하는 패턴화된 물질 층을 세척하기 위해 사용된다.

[0047] 더욱 바람직하게는, 상기 화학 세척액은 32 nm 이하의 선 간격 치수 및 보다 더욱 바람직하게는, 20 nm 이하의 선 간격 치수를 갖는 패턴, 즉 20 nm 미만의 기술 노드를 위한 패턴을 세척하기 위해 사용된다.

[0048] 더욱 바람직하게는, 상기 화학 세척액은 >10, 보다 더욱 바람직하게는 >50 의 종횡비를 갖는 패턴을 세척하기 위해 사용된다. 가장 바람직하게는, 상기 종횡비는 예를 들어, 15 nm 플래시 장치를 위한 것으로서, 75 이하의 범위 내에 있다.

[0049] 상기 패턴화된 물질 층은 패턴화된 포토레지스트 층, 질화티타늄, 탄탈륨 또는 질화탄탈륨으로 이루어지거나 이를 함유하는 패턴화된 장벽 물질 층, 규소, 폴리실리콘, 이산화규소, 저-k 및 극저-k 물질, 고-k 물질, 규소 및 폴리실리콘 이외의 반도체 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 개 이상의 상이한 물질의 층으로 이루어지거나 이를 함유하는 패턴화된 멀티 스택 물질 층; 및 이산화규소 또는 저-k 또는 극저-k 유전체 물질로 이루어지거나 이를 함유하는 패턴화된 유전체 물질 층일 수 있다.

- [0050] 본 발명의 용도에 따라 사용되는, 상기 계면활성제 A 의 1 중량%, 바람직하게는 0.1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 중량% 및 가장 바람직하게는 0.002 중량% 수용액은 <25 mN/m 및 더욱 바람직하게는 <20 mN/m 의 정적 표면 장력을 나타낸다. 상기 정적 표면 장력은 상기 언급한 농도가 사용되는 것을 제외하고는, 예를 들어, 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1, 실시예 10, Determination of the Surface Tension, 30 쪽, 단락 [0302] 에 기재된 바와 같이 측정될 수 있다.
- [0051] 상기 계면활성제 A 는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1-헥사플루오로프로필, 2-헥사플루오로프로필 및 펜타플루오로술폰닐, 바람직하게는 펜타플루오로에틸 및 1-헥사플루오로프로필로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 개 이상, 바람직하게는 3 개의 단쇄 퍼플루오르화기 Rf 를 함유한다.
- [0052] 바람직하게는, 상기 퍼플루오르화기 Rf 는 동일한 다가, 바람직하게는 4가 중심 부분 B 에 결합된다.
- [0053] 상기 중심 부분 B 는 탄소 원자, 바람직하게는 탄소수 2-16 의 알킬기, 바람직하게는 탄소수 5-12 의 모노시클릭 또는 폴리시클릭 시클로알킬기, 바람직하게는 탄소수 6-18 의 단핵 또는 다핵성 아릴일 수 있다.
- [0054] 상기 시클로알킬기 B 및 아릴기 B 는 산소, 황, 질소 및 인으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 하지만, 상기와 같은 기 B 는 중심 부분 B 의 소수성에 영향을 주지 않기 위하여, 헤테로원자를 함유하지 않거나, 단지 하나의 헤테로원자를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 알킬기 및 시클로알킬기 B 는 이중 결합 및 삼중 결합으로부터 선택되는 하나 이상의 다중 결합을 함유할 수 있다. 상기 이중 결합 및/또는 삼중 결합의 수는 바람직하지 않은 반응, 예컨대 분해, 열 개시 중합화, 화학 방사선 개시 중합화, 침지액, 포토레지스트 및/또는 현상액 및 상기 화학 세척액의 기타 성분과의 반응을 피하기 위하여, 상기 중심 부분 B 의 반응성이 너무 좋지 않은 것으로 선택된다.
- [0056] 가장 바람직하게는, 상기 퍼플루오르화기 Rf 는 알킬기 B 의 동일한 탄소 원자에 결합된다.
- [0057] 적합한 알킬기 B 는 에탄, 프로판, 이소프로판, 부탄, 2-메틸 프로판, 펜탄, 이소펜탄, 네오펀탄, 헥산, 2- 및 3-메틸 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸 및 헥사데칸으로부터 유래된 것이다.
- [0058] 가장 바람직하게는, 상기 퍼플루오르화기 Rf 는 다핵성 시클로알킬 및 아릴기 B 의 동일한 고리에 결합된다.
- [0059] 적합한 시클로알킬기 B 는 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵틸 시클로헥산, 시클로헥실 시클로헥산, 스피로[3.4]옥탄, 스피로[4.4]노난, 스피로[5.4]데칸, 스피로바이시클로헥산, 노르보난, 바이시클로[3.2.1]옥탄 및 아다만탄으로부터 유래된 것이다.
- [0060] 적합한 아릴기는 벤젠, 바이페닐, o-, m- 및 p-테르페닐, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌 및 플루오란텐으로부터 유래된 것이다.
- [0061] 상기 중심 부분 B 로, 가장 바람직하게는 탄소 원자 및 벤젠 고리가 사용된다.
- [0062] 상기 계면활성제 A 에서, 상기 퍼플루오르화기 Rf 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 2가 유기 연결기 L 로 이루어진 군으로부터 선택되는 연결기 X 를 통하여 다가 중심 부분 B 에 결합된다.
- [0063] 바람직하게는, 상기 2가 유기 연결기 L 은 바람직하게는 탄소수 1-4 의 단쇄 선형 알킬렌기, 예컨대, 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌 및 부탄 1,4-디일; -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -O-C(S)-O-, -O-Si(-R)<sub>2</sub>-, -NR-, -N=N-, -NR-C(O)-, -NR-NR-C(O)-, -NR-NR-C(S)-, -O-C(O)-NR-, -O-C(S)-NR-, -NR-C(O)-NR-, -NR-C(S)-NR-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -O-S(O)<sub>2</sub>- 및 -NR-S(O)<sub>2</sub>- 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0064] 상기 2가 유기 연결기 L 은 이하 기재되는 소수성 기 D 의 소수성에 영향을 주지 않는 것으로 선택된다.
- [0065] 가장 바람직하게는, 상기 연결기 X 는 공유 결합 및 질소 원자로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0066] 상기 퍼플루오르화기 Rf, 상기 연결기 X 및 상기 중심 부분 B 는 하기 일반식 I 의 소수성 기 D 를 구성한다:
- [0067] 
$$(RfX)_nB- \quad (I)$$
- [0068] [식 중, 지수 n 은 3 이상, 바람직하게는 3 의 정수임].



- [0069] 일반식 I 의 적합한 소수성 기 D 의 예는 하기와 같다:
- [0070] -  $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ ;
- [0071] -  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{C}-$ ;
- [0072] -  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{C}-$ ;
- [0073] -  $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}-]_3\text{C}-$ ;
- [0074] -  $[(\text{CF}_3)_2\text{N}-]_2\text{CH}-$ ;
- [0075] -  $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-$  (이때, 상기 Rf 기는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4- 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0076] -  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2-$  (이때, 상기 Rf 기는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4-, 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0077] -  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2-$  (이때, 상기 Rf 기는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4-, 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0078] -  $[(\text{CF}_3)_2\text{CF}-]_3\text{C}_6\text{H}_2-$  (이때, 상기 Rf 기는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4-, 또는 3,4,5-위치에 있음);
- [0079] -  $[(\text{CF}_3)_2\text{N}-]_2\text{C}_6\text{H}_3-$  (이때, 상기 Rf 기는 2,6-, 2,5-, 2,4-, 2,3-, 또는 3,4-위치에 있음); 또는
- [0080] -  $(\text{SF}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2-$  (이때, 상기 Rf 기는 2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-, 2,3,4-, 또는 3,4,5-위치에 있음).
- [0081] 가장 바람직하게는,  $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{C}-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{C}-$ , 가장 특히 바람직하게는  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{C}-$  가 소수성 기 D 로서 사용된다.
- [0082] 상기 계면활성제 A 에서, 하나 이상의, 바람직하게는 하나의 소수성 기 D 는 하나 이상의 친수성 기 E 에 결합된다.
- [0083] 상기 친수성 기 E 는 음이온성 기, 양이온성 기 및 비이온성 기로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0084] 바람직하게는, 상기 음이온성 기 E 는 카르복실산기, 술폰산기, 황산기, 포스포산기, 인산기, 카르복실레이트기, 술폰레이트기, 치환된 술폰이미드 및 술폰아미드기, 술페이트기, 포스포네이트기 및 포스페이트기, 바람직하게는 술폰레이트기 및 음전하의 치환된 술폰이미드 및 술폰아미드기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 반대이온은 암모늄, 1 차 암모늄, 2 차 암모늄, 3 차 암모늄 및 4 차 암모늄기 및 리튬, 나트륨 및 칼륨 양이온, 특히 나트륨 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0085] 바람직하게는, 상기 양이온성 기 E 는 1 차, 2 차, 3 차 및 4 차 암모늄기, 4 차 포스포늄기 및 3 차 술포늄기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 상기 반대이온은 휘발성 유기 및 무기산, 바람직하게는 포름산, 아세트산 및 HCl 로부터 유래된 음이온으로부터 선택된다.
- [0086] 상기 친수성 기 E 가 음이온성 또는 양이온성 기 E 로만 이루어지는 경우, 상기 기는 상기 기재된 중심 부분 B 에 직접 결합되고, 즉 상기 연결기 Y 는 공유 결합이다.
- [0087] 바람직하게는, 상기 비이온성 기 E 는 히드록시기, 하나 이상의 히드록시기를 갖는 기 및 시클릭, 선형 및 분지형 에테르기로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0088] 상기 친수성 기 E 가 히드록시기로만 이루어지는 경우, 상기 기는 상기 기재된 중심 부분 B 에 직접 결합되고, 즉 상기 연결기 Y 는 공유 결합이다.
- [0089] 더욱 바람직하게는, 상기 하나 이상의 히드록시기를 갖는 기 E 는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 에틸렌 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 프로필렌 글리콜, 에틸렌 디프로필렌 글리콜, 글리세롤, 1,2,3-트리히드록시-n-부탄, 트리메틸올프로판, 에리트리톨, 트레itol 펜타에리트리톨, 디-, 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타-, 옥타-, 노나-, 데카-, 운데카- 및 도데카글리세롤, -트리메틸올프로판, -에리트리톨, -트레itol 및 -펜타에리트리톨; 아라비니톨, 리비톨 및 자일리톨, 갈락티톨, 만니톨, 글루시톨, 알리톨, 알트리톨, 말티톨, 이소말트, 락티톨, 이디톨, 1,2,3,4-테트라히드록시시클로헥산, 1,2,3,4,5-펜타히드록시시클로헥산, 미오-, 실로-, 뮤코-, 키로-, 네오-, 알로-, 에피- 및 시스-이노시톨, 알로오스, 알트로오스, 글루코오스, 만노오스, 이도오스, 갈락토오스 및 탈로오스, 소르비

탄 및 1,5- 및 1,4-소르비탄 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리히드록시 화합물로부터 유래된 것이다. 추가로 적합한 히드록시 화합물은, 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1, 2 쪽, 단락 [0019] - [0026] 에 기재되어 있다.

[0090] 더욱 바람직하게는, 상기 시클릭 에테르기 E 는 테트라히드로퓨란, 테트라히드로피란 및 1,4-디옥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 시클릭 에테르로부터 유래된 것이다.

[0091] 더욱 바람직하게는, 상기 선형 및 분지형 에테르기 E 는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 바람직하게는 중합도 4-100 을 갖는 폴리에틸렌옥사이드 및 에톡실화된 폴리히드록시 화합물, 특히 상기 기재된 폴리히드록시 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 폴리에테르로부터 유래된 것이다.

[0092] 상기 친수성 기 E 는 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다. 따라서, 상기 친수성 기 E 는 양쪽성 또는 썬비터이온성 (zwitterionic) 친수성 기 E 가 될 수 있는, 음이온성 및 양이온성 기를 함유할 수 있다. 이와 같이, 상기 비이온성 기 E 는 양이온성 및/또는 음이온성 기 E 중 임의의 하나와 조합될 수 있다.

[0093] 상기 계면활성제 A 에서, 상기 소수성 기 D 는 연결기 Y 를 통하여 친수성 기 E 에 결합되어, 하기 일반식 II 의 계면활성제 A 를 구성한다:

[0094]  $(DY-)_mE \quad (II)$  ,

[0095] [식 중, 지수 m 은 1 이상의 정수임].

[0096] 상기 연결기 Y 는 공유 결합, 규소 원자, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자 및 상기 기재된 2가 연결기 L 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0097] 본 발명의 용도 및 이의 제조 방법에서 사용될 수 있는 적합한 계면활성제 A 는, 예를 들어 하기 국제 특허 출원:

[0098] - WO 2008/003443 A1, 3 쪽, 1 줄 - 14 쪽, 12 줄 및 90 쪽, 11 줄 - 144 쪽, 28 줄;

[0099] - WO 2008/003445 A1, 3 쪽, 20 줄 - 40 쪽, 11 줄 및 49 쪽, 1 줄 - 62 쪽, 28 줄;

[0100] - WO 2008/003446 A1, 3 쪽, 21 줄 - 14 쪽, 28 줄 및 22 쪽, 11 줄 - 88 쪽, 2 줄; 및

[0101] - WO 2009/14980 A1, 3 쪽, 4 줄 - 5 쪽, 13 줄 및 6 쪽, 26 줄 - 13 쪽, 9 줄; 및

[0102] 미국 특허 출원에 기재되어 있다:

[0103] - US 2009/0264525 A1, 1 쪽, 단락 [0001], 1 쪽, 단락 [0012] - 20 쪽, [0171] 및 22 쪽, 단락 [0206] - 30 쪽, 단락 [0303].

[0104] 가장 바람직하게는, 하기가 계면활성제 A 로서 사용된다:

[0105] - 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염 및 2000 달톤 (Dalton), 바람직하게는 1500 달톤, 더욱 바람직하게는 1250 및 가장 바람직하게는 900 달톤 이하의 분자량을 갖는 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때, 상기 술포네이트기는 2가 폴리옥시에틸렌기를 통하여, 트리스(펜타플루오로에틸)메틸기에 연결됨);

[0106] - 트리스(펜타플루오로에틸)벤젠 술폰산 나트륨 염 및 2000 달톤, 바람직하게는 1500 달톤, 더욱 바람직하게는 1250 및 가장 바람직하게는 1000 달톤 이하의 분자량을 갖는 트리스(펜타플루오로에틸)벤젠 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때, 상기 술포네이트기는 2가 폴리옥시에틸렌기를 통하여, 트리스(펜타플루오로에틸)페닐기에 연결됨);

[0107] - 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염 및 2000 달톤, 바람직하게는 1500 달톤, 더욱 바람직하게는 1250 및 가장 바람직하게는 1000 달톤 이하의 분자량을 갖는 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체 (이때, 상기 술포네이트기는 2가 폴리옥시에틸렌기를 통하여, 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메틸기에 연결됨); 및

[0108] - 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)벤젠 술폰산 나트륨 염 및 2000 달톤, 바람직하게는 1500 달톤, 더욱 바람직하게는 1250 및 가장 바람직하게는 1000 달톤 이하의 분자량을 갖는 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)벤젠 술폰

산 나트륨 염의 동족체 (이때, 상기 술포네이트기는 2가 폴리옥시에틸렌기를 통하여, 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)페닐기기에 연결됨).

- [0109] 상기 계면활성제 A 가 특히 본 발명의 방법을 위해 적합하다.
- [0110] 본 발명의 방법은 하기의 단계를 포함한다:
- [0111] (1) 침지 포토레지스트 층을 갖는 기판을 제공하는 단계;
- [0112] (2) 상기 포토레지스트 층을 마스크 및 침지액을 통해 화학 방사선에 노출시키는 단계;
- [0113] (3) 상기 노출된 포토레지스트 층을 현상액으로 현상하는 단계;
- [0114] (4) 화학 세척액을 상기 현상된 패턴화된 포토레지스트 층에 적용하여, 선 간격 치수 50 nm 미만, 바람직하게는 32 nm 이하 및 가장 바람직하게는, 20 nm 이하; 및 종횡비 >3, 바람직하게는 >10, 보다 더욱 바람직하게는 >50 및 가장 바람직하게는 75 이하를 갖는 패턴을 수득하는 단계; 및
- [0115] (5) 상기 화학 세척액의 적용 후, 상기 기판을 회전 건조시키는 단계.
- [0116] IC 장치, 광학 장치, 미세기계 및 기계적 정밀도 장치의 제조를 위해 사용되는 임의의 통상적인 및 공지된 기판이 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 기판은 반도체 기판, 더욱 바람직하게는 규소-갈륨 웨이퍼를 포함하는, 규소 웨이퍼 (상기 웨이퍼는 IC 장치, 특히 LSI, VLSI 및 ULSI 를 갖는 IC 장치의 제조를 위해 통상적으로 사용됨) 이다.
- [0117] 임의의 통상적인 및 공지된 침지 포토레지스트가 사용될 수 있다. 상기 침지 포토레지스트는 사전에 하나 이상의 계면활성제 A 를 함유할 수 있다. 또한, 상기 침지 포토레지스트는 추가의 계면활성제를 함유할 수 있다. 적합한 추가 계면활성제는, 예를 들어 미국 특허 출원 US 2008/0299487 A1, 6 쪽, 단락 [0078] 및 [0079] 에 기재되어 있다. 가장 바람직하게는, 상기 침지 포토레지스트는 양성 레지스트이다.
- [0118] 바람직하게는, 파장 193 nm 의 UV 방사선이 화학 방사선으로서 사용된다.
- [0119] 바람직하게는, 초순수가 침지액으로서 사용된다.
- [0120] 임의의 통상적인 및 공지된 현상액이 상기 노출된 포토레지스트 층을 현상하기 위해 사용될 수 있다. 바람직하게는, 테트라메틸암모늄 히드록시드 (TMAH) 함유 수성 현상액이 사용된다. 더욱 바람직하게는, 상기 수성 현상액은 하나 이상의 계면활성제 A 를 함유한다.
- [0121] 바람직하게는, 상기 화학 세척액은 수용액이다. 더욱 바람직하게는, 수성 현상액은 하나 이상의 계면활성제 A 를 함유한다.
- [0122] 바람직하게는, 상기 화학 세척액이 상기 노출 및 현상된 포토레지스트 층에 퍼들로서 적용된다.
- [0123] 본 발명의 방법에 있어서, 침지 포토레지스트, 현상액 또는 화학 세척액 중 적어도 하나는 하나 이상의 계면활성제 A 를 함유하는 것이 필수적이다. 가장 바람직하게는, 상기 하나 이상의 계면활성제 A 는 상기 화학 세척액 중에 함유된다.
- [0124] 반도체 산업에서 통상적으로 사용되는 통상적인 및 공지된 장비가 본 발명의 방법의 수행을 위해 사용될 수 있다.
- [0125] **실시예**
- [0126] **계면활성제 A 를 사용한, 선 간격 치수 20 nm 및 종횡비 50 을 갖는 형태를 구비한 패턴화된 포토레지스트 층의 제조**
- [0127] 화학 세척액을 위한 계면활성제로서, 트리스(헵타플루오로에틸)메탄 술포산 나트륨 염 및 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술포산 나트륨 염의 동족체의 적합성을 하기와 같이 시험하였다.
- [0128] 1. 정적 표면 장력:
- [0129] 정적 표면 장력을 미국 특허 출원 US 2009/0264525 A1, 실시예 10, Determination of the Surface Tension, 30 쪽, 단락 [0302] 에 기재된 바와 같이 측정하였다.
- [0130] 트리스(헵타플루오로에틸)메탄 술포산 나트륨 염의 동족체를 단지 0.4 중량% 의 농도로 함유한 수용액은 20.7

mN/m 의 정적 표면 장력을 가졌다. 임계 미셀화 농도 (CMC) 는 0.4 중량% 이었다.

[0131] 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체를 단지 0.01 중량% 의 농도로 함유한 수용액은 17.5 의 정적 표면 장력을 가졌다. 상기 CMC 는 0.25 중량% 이었다.

[0132] 2. 동적 표면 장력:

[0133] 두 가지 계면활성제 A 모두 버블 장력계 (bubble tensiometer) 에서, 0.1 중량% 의 농도에서의 동적 표면 장력 시험에서 표면 장력의 매우 빠른 감소를 야기하였다.

[0134] 3. 발포 시험:

[0135] "Tego Norm" 에 따른 발포 시험에서, 상기 계면활성제는 표준 계면활성제 퍼플루오로옥탄 술폰산 나트륨 염 보다 유의하게 적은 거품을 발생시켰다.

[0136] 결과적으로, 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염 및 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체는 화학 세척액으로 탁월하게 적합하였다.

[0137] 4. 세척 시험:

[0138] 규소 웨이퍼를 층 두께 1000 nm 의 침지 포토레지스트로 제공하였다. 상기 포토레지스트 층을 침지액으로서 초순수를 사용하여 마스크를 통해, 파장 193 의 UV 방사선에 노출시켰다. 상기 마스크는 20 nm 의 치수를 갖는 형태를 가졌다. 이후, 상기 노출된 포토레지스트 층을 베이크하고, TMAH 함유 수성 현상액으로 현상시켰다. 상기 베이크된 및 현상된 포토레지스트 층을 0.02 중량% 의 트리스(펜타플루오로에틸)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체 또는 0.01 중량% 의 트리스(헵타플루오로프로프-1-일)메탄 술폰산 나트륨 염의 동족체를 함유한 화학 세척액을 사용하여, 화학적 세척 처리에 적용하였다. 상기 화학 세척액을 퍼들로서 적용하였다. 이후, 상기 규소 웨이퍼를 회전 건조시켰다. 상기 건조된 규소 웨이퍼는 어떠한 워터마크도 나타내지 않았다. 선 간격 치수 20 nm 및 종횡비 50 을 갖는 형태를 구비한, 상기 건조된 패턴화된 포토레지스트 층은 어떠한 패턴 붕괴도 나타내지 않았다는 것을, 주사 전자 현미경 (SEM) 및 원자력 현미경 (AFM) 을 이용하여 확인할 수 있었다.